



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Ingénierie des plasmas

Présentée et soutenue par Amine ERRADI
Le 01/07/2011

Titre : ETUDE DE L'INTERACTION DE L'HYDROGENE AVEC LES COUCHES MINCES DE CARBONE AMORPHE HYDROGENE (a-C:H)

JURY

Olivier Eichwald, Professeur à l'Université de Toulouse, Président du Jury
Gilles CARTRY, Maître de conférences à l'Université de Marseille, Rapporteur
Ahmed RHALLABI, Professeur à l'université de Nantes, Rapporteur
Richard Clergereaux, Chargé de recherche au CNRS, Invité
Freddy Gaboriau, Maître de conférences à l'Université de Toulouse, Directeur de thèse

Ecole doctorale : GEET
Unité de recherche : UMR 5213
Directeur(s) de Thèse : Freddy Gaboriau
Rapporteurs : Gilles Cartry & Ahmed Rhallabi

*.... à ma mère, à ma mère, à ma mère puis à mon père.
à mon frère et mes soeurs.
à ceux qui ne sont plus là.*

Table des matières

Table des matières	5
Table des figures	9
Remerciements	14
Introduction	16
1 Etat de l'art :	20
Introduction	20
1.1 Introduction :	20
1.1.1 Hybridation du carbone :	21
1.1.1.1 Hydrogène :	21
1.1.1.2 Carbone hybridé sp^3 : diamant	22
1.1.1.3 Carbone hybridé sp^2 : graphite	22
1.1.1.4 Carbone hybridé sp : acétylène	23
1.2 Historique :	24
1.3 Interaction hydrogène / surface carbonée en astrophysique :	27
1.3.1 Introduction :	27
1.3.2 Etudes de l'adsorption de H sur des matériaux carbonés :	28
1.3.3 Etudes de la recombinaison de H à la surface de matériaux carbonés :	29
1.4 Interaction hydrogène / surface carbonée en fusion magnétique :	30
1.4.1 Introduction :	30
1.4.2 Problématique :	31
1.4.3 Erosion des parois carbonées dans les réacteurs de fusion :	32
1.5 Interaction hydrogène / surface carbonée dans les procédés plasmas de dépôt :	34
1.5.1 Introduction :	34
1.5.2 Introduction aux plasmas :	35
1.5.2.1 Introduction :	35
1.5.2.2 Grandeurs caractéristiques dans les plasmas :	35
1.5.2.3 Confinement du plasma et gaine électrostatique :	37
1.5.2.4 Diffusion dans les plasmas :	38
1.5.2.5 Réacteurs plasma de dépôt de couches minces $a-C:H$:	40

1.5.3	Interaction hydrogène / surface carbonée dans la croissance du diamant par plasma :	41
1.5.3.1	Introduction :	41
1.5.3.2	Croissance du diamant :	42
1.5.4	Carbone amorphe hydrogéné $a\text{-C:H}$:	44
1.5.5	Introduction aux procédés plasmas de dépôt des couches minces $a\text{-C:H}$:	45
1.5.6	Formation de poudres dans les procédés plasma de dépôt :	47
1.5.7	Positionnement de ce travail :	49
2	Dispositifs expérimentaux & outils de diagnostics	52
Introduction		52
2.1	Dispositif expérimental :	52
2.1.1	Introduction :	52
2.1.2	Réacteur <i>DipRCE</i> :	53
2.1.2.1	Enceinte de travail :	53
2.1.2.2	Source dipolaire :	54
2.1.3	Réacteur PostDFPS :	55
2.1.3.1	Enceinte de travail :	56
2.1.3.2	Source plasma :	56
2.2	Outils de diagnostic du plasma :	57
2.2.1	Spectrométrie de masse :	58
2.2.1.1	Introduction :	58
2.2.1.2	Principe :	58
2.2.1.3	Dispositif expérimental :	58
2.2.1.4	Procédure de mesure :	61
2.2.2	Sonde de Langmuir :	63
2.2.2.1	Introduction :	63
2.2.2.2	Principe :	63
2.2.2.3	Dispositif expérimental :	66
2.2.2.4	Procédure expérimentale :	67
2.3	Outils de diagnostic du matériau :	67
2.3.1	Ellipsométrie spectroscopique :	67
2.3.1.1	Introduction :	67
2.3.1.2	Principe :	68
2.3.1.3	Dispositif expérimental et procédure de mesure :	69
2.3.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :	72
2.3.2.1	Introduction :	72
2.3.2.2	Principe :	72
2.3.2.3	Dispositif expérimental et procédure de mesure :	73
2.4	Conclusion :	74

3 Etude expérimentale de l'érosion chimique des couches $a-C:H$ en post-décharge d'hydrogène	78
Introduction	78
3.1 Description phénoménologique de l'érosion chimique des couches $a-C:H$: . . .	78
3.1.1 Caractérisation des couches $a-C:H$ utilisées :	78
3.1.2 Contrôle du flux de H à la surface de l'échantillon :	79
3.1.3 Mise en évidence de l'érosion :	80
3.1.4 Caractérisation de l'érosion en fonction du temps :	80
3.1.5 Régime transitoire :	82
3.1.6 Réactions à la surface du film $a-C:H$:	85
3.2 Identification des produits d'érosion en post-décharge :	87
3.2.1 Seuils d'ionisation de molécules C_xH_y :	87
3.2.2 Identification des produits d'érosion en post-décharge de H_2 :	88
3.2.3 Effet de la puissance sur la production d'espèces volatiles :	97
3.3 Modèle 0D :	97
3.4 Identification des produits d'érosion en post-décharge de $Ar - D_2$:	101
3.4.1 Comparaison entre les produits d'érosion en post-décharge de $Ar - H_2/D_2$:	107
3.4.2 Effet de la puissance sur la production d'espèces volatiles :	109
3.5 Conclusion :	110
4 Etude expérimentale de l'érosion des couches $a-C:H$ en plasma RCE de H_2	112
Introduction	112
4.1 Hydrogénation d'une couche $a-C:H$ en plasma de H_2 :	112
4.2 Identification des produits d'érosion en plasma RCE de H_2 :	114
4.2.1 Identification des produits d'érosion CH_x :	116
4.2.2 Identification des produits d'érosion C_2H_x :	116
4.2.3 Identification des produits d'érosion C_3H_x :	117
4.3 Effet de la puissance sur la production d'espèces volatiles en plasma de H_2 : . .	121
4.4 Effet de la température sur la production d'espèces volatiles en plasma de H_2 : .	122
4.5 Effet du temps de résidence sur la production d'espèces volatiles en plasma de H_2 :	124
4.6 Synthèse sur l'érosion des couches $a-C:H$ par l'hydrogène :	125
4.6.1 Interactions avec la surface :	126
4.6.2 Schémas d'érosion d'une couche $a-C:H$:	126
5 Analogies entre la décharge RCE de H_2 et CH_4 :	130
Introduction	130
5.1 Caractérisation électrique de la décharge RCE avec la sonde de Langmuir : . . .	130
5.1.1 Caractérisation électrique du plasma d'argon :	130

5.1.2	Caractérisation électrique du plasma de H_2 :	133
5.1.2.1	Caractérisation électrique du plasma de H_2 avec des parois métalliques :	134
5.1.2.2	Caractérisation électrique du plasma de H_2 avec des parois carbonées et du plasma de CH_4 :	136
5.2	Effet du temps de résidence sur la production d'espèces volatiles en plasma de CH_4 :	138
5.3	Comparaison entre un plasma de H_2 avec des parois carbonées et un plasma de CH_4 :	142
Conclusions et perspectives		146
Bibliographie		163

Table des figures

1.1	Représentation des différentes hybridations des orbitales de l'atome de carbone . . .	21
1.2	Structure du diamant	22
1.3	Structure du graphite	23
1.4	Schéma de la formation de méthane à partir de l'interaction de l'hydrogène sur du graphite [Zielke and Gorin, 1955]	24
1.5	Schémas des mécanismes de recombinaison à la surface Eley-Rideal et Langmuir-Hinshelwood	25
1.6	Evolution des probabilités de réaction pour la formation de méthane et d'acétylène en fonction de la température [Balooch and Olander, 1975a]	26
1.7	Nébuleuse de la tête de cheval	28
1.8	Interaction plasma/paroi dans les configurations limiteur et divertor [cea]	31
1.9	Production d'espèces volatiles avec la température [Vietzke et al., 1982]	32
1.10	Probabilité de réaction de H et différents types de graphite en fonction de la température [Philipps et al., 1984]	33
1.11	Taux d'érosion du graphite et d'une couche $a\text{-C:H}$ [Vietzke and Philipps, 1987] . . .	34
1.12	Formation de CD_4 en fonction de la température de surface du graphite et de l'énergie des ions [Davis and Haasz, 1997]	34
1.13	Caractéristiques des différents plasmas	36
1.14	Profil du potentiel moyen U et du champ électrique moyen E dans une décharge RF d'oxygène entre les deux électrodes à $p = 13,3 \text{ Pa}$, $U_{RF} = 55 \text{ V}$ [Lisovski and Yegorenkov, 2006]	38
1.15	Profil de densité de H dans un réacteur plasma sphérique à 1 mTorr	40
1.16	Schémas des réacteurs plasmas RF et RCE	41
1.17	Spectre Raman d'une couche mince de diamant [Stallcup et al., 1995]	43
1.18	Schéma simplifié sur la croissance du diamant CVD	43
1.19	diagramme ternaire du carbone sp^2 - sp^3 - H [Robertson, 2002]	45
1.20	Schéma illustrant les mécanismes principaux intervenant au cours d'un dépôt . . .	45
1.21	Schémas de la composition d'un plasma de méthane et d'acétylène (RCE - RF) [TURBAN et al., 1999]	47
1.22	Schéma des réactions aux parois en plasma de méthane (CH_4)	48
1.23	Particules incandescentes observées en plasma d'acétylène	49

2.1	Photographie et schéma du réacteur DipRCE	53
2.2	Schéma de la source RCE utilisé dans cette étude [DAO, 2007]	54
2.3	Structure des lignes de champs près de l'aimant et l'iso du champ magnétique 875 <i>Gauss</i> où se produit la résonance. [Tran, 2006]	55
2.4	Photographie de la source dipolaire RCE pendant un plasma d'argon à 100 W - 1,5 <i>mTorr</i> [Tran, 2006]	55
2.5	Schéma et photographie du réacteur PostDFPS	56
2.6	Photographie de la cavité surfatron	57
2.7	Schéma du dispositif de spectrométrie de masse	59
2.8	Schéma du principe du filtre en énergie de type analyseur à miroir cylindrique . . .	60
2.9	Vue en section du filtre quadrupolaire	61
2.10	Spectres avec et sans plasma de l'espèce $\frac{m}{e} = 15$ en fonction de l'énergie pendant un plasma de CH_4 à 100 W 20 <i>sccm</i> 1 <i>mTorr</i>	62
2.11	Caractéristique $I(V)$ de la sonde de Langmuir en plasma de <i>Ar</i> à 150 W 5 <i>mTorr</i> . On distingue les trois régions ainsi que les deux potentiels V_f et V_p	64
2.12	Schéma et photographie de la sonde de Langmuir Smart Probe (Scientific System) .	66
2.13	Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon	68
2.14	Photographie et schéma de l'ellipsomètre optique	69
2.15	Schéma d'un modèle de couches pour l'ellipsométrie	70
2.16	Schéma du spectromètre FTIR	73
2.17	Photographie du spectromètre FTIR <i>BIORAD</i>	74
3.1	Spectre FTIR d'une couche <i>a-C:H</i> non traitée dans la bande d'absorption des <i>CH</i>	79
3.2	Flux de H près de l'échantillon en fonction de la puissance à 1 <i>l/min</i> et 2 <i>Torr</i> . . .	80
3.3	Traitement en post-décharge d' <i>Ar - H₂</i> dans trois conditions différentes	81
3.4	Vitesse d'érosion en fonction du temps de traitement en post-décharge d' <i>Ar - H₂</i> à 30 W - 50°C - 1 <i>l.min⁻¹</i>	81
3.5	Evolutions des grandeurs V_∞ et dt en fonction de la température de surface (à $\phi_H = 1,6 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et du flux de H (à $T = 50^\circ\text{C}$)	82
3.6	Densité relative de H en fonction de la distance de la surface pour différents pou- centages de <i>H₂</i> en post-décharge de <i>Ar - H₂</i> à 100 W - 50°C - 1 <i>l.min⁻¹</i> - 2 <i>Torr</i> .	82
3.7	Indice optique d'un film <i>a-C:H</i> en fonction du pourcentage de H qu'elle contient [Clark and Reiter, 2005]	83
3.8	Schéma décrivant la modification d'une couche <i>a-C:H</i> par H	83
3.9	Taux de modification d'un film traité en fonction de l'épaisseur	84
3.10	Evolution temporelle de l'épaisseur d_m de la couche modifiée dans différentes condi- tions de flux de H et de température	84
3.11	Vitesse d'érosion et concentration de H lié dans une couche <i>a-C:H</i> traitée en post- décharge à 100 W - 100°C en fonction du temps de traitement	85
3.12	Spectres FTIR dans la bande des liaisons <i>CH</i> d'une couche <i>a-C:H</i> traitée en post- décharge à 100 W 100°C en fonctions du temps de traitement	86

3.13	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détection des produits d'érosion	88
3.14	Spectres de masse des neutres à 20 eV en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	89
3.15	Spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 15$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	90
3.16	Spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 16$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	90
3.17	Spectre en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 26, 27, 28, 29, 30$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	92
3.18	Spectre en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 39, 40, 41, 42, 43$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	94
3.19	Spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 44$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	95
3.20	Evolution des espèces CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 en fonction de la puissance en post-décharge de H_2 à 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	97
3.21	Schéma des cas limites pour l'érosion selon le modèle	99
3.22	Taux d'érosion en fonction de $\frac{1}{kT}$ pour deux flux de H différents	100
3.23	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détection des produits d'érosion en post-décharge de $Ar - D_2$	101
3.24	Spectre de masse des neutres à 20 eV en post-décharge d' $Ar - D_2$ à 100 W 0,3 L/min $T_{tube} = 170^\circ C$	102
3.25	Spectres en fonction de l'énergie pour les espèces $\frac{m}{e} = 18, 19$ et 20 en post-décharge d' $Ar - D_2$ à 100 W - 0,3 L/min - $T_{tube} = 170^\circ C$ - 0,6 Torr	104
3.26	Spectres en fonction de l'énergie des espèces $\frac{m}{e} = 28, 29, 30$ et 31 en post-décharge d' $Ar - D_2$ à 100 W - 0,3 L/min - $T_{tube} = 170^\circ C$ - 0,6 Torr	104
3.27	Spectres en fonction de l'énergie $\frac{m}{e} = 43, 44, 45$ et 46 en post-décharge d' $Ar - D_2$ à 100 W - 0,3 L/min - $T_{tube} = 170^\circ C$ - 0,6 Torr	106
3.28	Spectres de masse des neutres à 20 eV en post-décharge de $Ar - D_2$ et $Ar - H_2$ à 100 W 1 L/min 0,6 Torr $T_{tube} = 170^\circ C$	108
3.29	Schéma sur l'importance de la recombinaison dans l'érosion	109
3.30	Evolution des espèces CD_3H , CD_4 et C_3D_4 en fonction de la puissance en post- décharge de $Ar - D_2$ à 20 sccm 0,6 Torr et $T_{tube} = 100^\circ C$	109
4.1	Spectres FTIR, concentration de H lié et épaisseurs érodées pour différentes durées de traitement d'une couche $a-C:H$ en plasma de H_2 à 100 W 20 sccm 1 mTorr $T_{substrat} = 60^\circ C$	113
4.2	Schéma de l'érosion	114
4.3	Configuration expérimentale pour détecter les produits d'érosion	115
4.4	Spectre de masse des neutres (20 eV) pendant un plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	115

4.5	Spectre en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 15$ et 16 en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	116
4.6	Spectre en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 26, 27, 28, 29$ et 30 en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	118
4.7	Spectre en énergie des espèces C_3 : $\frac{m}{e} = 39, 40, 41, 42$ et 43 en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	119
4.8	Spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 44$ en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	120
4.9	Evolution des espèces CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6 en fonction de la puissance en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr	122
4.10	Evolution des espèces CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6 en fonction de la température du substrat en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr	122
4.11	Logarithme de la densité de CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_3H_6 en fonction de $\frac{1}{k_B T}$ en plasma de H_2	123
4.12	Vitesse d'érosion en fonction de $\frac{1}{k_B T}$ en plasma de H_2 à 200 W - 20 sccm - 1 mTorr	124
4.13	Evolution de CH_3 et C_2H_2 et de la vitesse d'érosion en fonction du temps de résidence en plasma de H_2 à 100 W - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$	125
4.14	Schémas d'érosion proposés par Zecho et al. [Zecho et al., 2001]	127
5.1	Profil radial de la densité et de la température électronique à différentes pressions en plasma d'argon à 150 W	131
5.2	Evolution de la densité et de la température électronique en fonction de la pression en plasma d'argon à 150 W à la position 265 mm (centre de l'enceinte sphérique)	131
5.3	Evolution de la température et de la densité électronique en fonction de la puissance en plasma d'argon à 5 mTorr	133
5.4	Densité et température électronique en fonction du temps de résidence en plasma d'argon à 150 W - 5 mTorr	133
5.5	Evolution de la densité et température électronique en fonction de la pression en plasma de H_2 à 150 W	134
5.6	Sections efficaces des différents processus dans un plasma de H_2 et d'argon	134
5.7	Densité et température électronique en fonction de la puissance et du temps de résidence en plasma de H_2 à 5 mTorr	135
5.8	Evolution de la densité et de la température électronique en fonction de la puissance en parois carbonées à température ambiante et chauffées à $80^\circ C$ en plasma de H_2 à 5 mTorr	136
5.9	Densité et température électronique en fonction du temps de résidence avec les parois métalliques et carbonées chauffées en plasma de H_2 à 150 W et 5 mTorr	137
5.10	Densité et température électronique en fonction de la puissance en plasma de CH_4 à 5 mTorr	137
5.11	Spectre de masse des neutres à 20 eV en plasma de méthane à 100 W, 20 sccm 1 mTorr	139

5.12	Spectre de masse dans un plasma de méthane à 100 W, 1 mTorr en parois chauffées à 80°C à deux temps de résidence différents	139
5.13	Spectres en énergie des espèces 15, 26, 28, 40 et 42 à 100 W, 1 mTorr en parois chauffées à 80°C et à l'ambiante	140
5.14	Schéma sur la formation de l'acétylène en plasma de méthane [Heintze and Maguireanu, 2002]	141
5.15	Evolution de l'acétylène en fonction du temps de résidence en plasma de méthane à 100 W - 1 mTorr en parois chauffées à 80°C	142
5.16	Spectre des ions positifs pour deux temps de résidence différents en plasma de méthane à 150 W - 1 mTorr	143
5.17	Spectre de masse des ions négatifs en plasma de méthane à 150 W - 1 mTorr . . .	143
5.18	Transition vers le plasma poudreux	144
5.19	Caractéristiques des différents plasmas	149
5.20	Profil du potentiel moyen U et du champ électrique moyen E dans une décharge RF entre les deux électrodes calculés par un modèle à $p = 13,3$ Pa, $U_{RF} = 55$ V [Lisovskiy and Yegorenkov, 2006]	155
5.21	Molécule d'éthylène	157
5.22	Structure hyperconjugée de la molécule C_3H_6	157
5.23	Profil de densité de H dans le réacteur	160

Remerciements

Je remercie mes deux directeurs de thèse : Freddy Gaboriau et Nofel Merbahi ; le premier pour son bon encadrement et le deuxième pour sa patience. Je tiens également à remercier les personnes ayant appartenu à notre petite équipe de travail : Richard Cleregereaux pour sa disponibilité et ses remarques pertinentes, Aref Slim, Alexandre Drenik et Pavel yuryev pour toutes les discussions que nous avons partagé.

Je remercie vivement mes rapporteurs Ahmed Rhallabi et Gilles Cartry d’avoir accepté d’analyser et juger mon travail. J’aimerais remercier le personnel technique du laboratoire sous la direction d’Alain Boulanger avec le passionné Cédric Trupin, thierry Berger, Franck Mosser et l’excellent Sébastien Dallava (merci d’avoir soudé mon vélo). Un grand merci à ses gens qui ont participé chacun à sa manière au montage et à l’entretien du dispositif experimental.

Je tiens à remercier mes amis et mon entourage dans le laboratoire durant ses trois années. On dit toujours que ce sont les derniers à arriver qu’on remercie les premiers. Je remercie donc les plus anciens d’abord : Namjun Kang (Komawa psmmidah chingo!), Thomas Unfer (il ne faut pas confondre tourisme et immigration! merci pour ce survol des pyrénées), Nicolas Dubuit (merci de m’avoir inoculer le virus de la haute montagne), Jaime luna Pérez (l’inoubliable Berenjena), Peyo Rodriguez Akerreta (merci pour ta rigueur administrative), Benjamin Eismann (merci pour ton souvenir Argentin que je conserve précieusement Doc), Steve Jaeger (merci pour tout! l’escalade entre autres), Nordine Oudini (merci pour ta générosité), Nicolas Kohen (merci), Juslan Lo (tellement de choses à dire entre le coeur et l’élégance), Mohamed Meziane (tu n’as jamais aussi bien mérité ton nom), Philippe Coche (ta thyroïde te joue des tours), Jonathan Claustre (entre le bédoin Touareg et l’homme civilisé : Jo), Zhu Yu and Gokiong Zhu (Ni che faloma chiéchié), Cherif Bouzidi (barak allaho fike), Moustapha (le coeur sur la main). Je remercie également mes amis en dehors du laboratoire : Serge pour ton immense expérience montagnarde que tu partages avec les jeunes, Dominik, Antenne et Benjamin pour nos souvenirs en altitude ; Michel, Siegfied, Joel, Gérard et les autres pour ses petites bulles sous l’eau en plongée, Fabien, Gérard, Guillaume et mes amis de l’apnée. Un grand merci à mes amis marocains Othman, Abderrahim, Abdellah, Abderrahman, Abdelhak, ssi Hassan, ssi Lbachir et plein d’autres...

Une pensée à toutes ma famille et surtout à tonton Hassan qui sans lui je n’aurais pas pu achever un parcours aussi long. Je remercie enfin tout les gens qui ont participé de près comme de loin à la réalisation de ce travail jusqu’aux petites mains qui veillent sur la propreté du laboratoire et son bon fonctionnement.

Introduction :

L'apparition de poudres dans les réacteurs de gravure ou de dépôt en micro-électronique est connue depuis longtemps. En effet, ces particules sont depuis longtemps considérées comme une source de contamination qui influence la topographie des circuits et réduit leur performances et leur fiabilités. Ces impurités jadis bannies sont de nos jours incorporées dans des couches minces (matrice) pour former des films nanostructurés aux propriétés physico-chimiques intéressantes. De par leurs propriétés tribologiques et nanomécaniques, les films $a-C:H$ sont de bons candidats pour les revêtements biocompatibles au niveau des outils et des implants biomédicaux [Grill, 2003].

Les couches minces de carbone, sous l'appellation générique $a-C:H$, englobent en fait une grande variété de combinaisons, leurs propriétés étant dues à la proportion des éléments qui les composent (carbone, hydrogène) et à leur structure (carbone hybridés sp^2 ou hybridés sp^3). Ces propriétés particulières sont souvent proches de celles du diamant naturel (inertie chimique, dureté, propriétés électriques et optiques) pour les films DLC (Diamond Like Carbon) ou du graphite (conductivité électrique, résistance thermique) pour les films GLC (Graphite Like Carbon).

La plupart des études sur la formation de poudres sont menées dans des décharges RF (radiofréquence) capacitives. Le rôle de la gaine dans le confinement électrostatique des poudres est bien connu car en confinant les espèces dans la décharge, on favorise les recombinaisons en volume qui conduisent à la croissance de poudres. Dans les réacteurs plasma RCE (plasma excité à la résonance cyclotronique électronique), le procédé de dépôt est à basse pression et les réactions avec les parois dominent les réactions en volume. Les radicaux et les ions jouent un rôle important dans la croissance du dépôt $a-C:H$ et l'hydrogène présent en abondance joue un rôle crucial dans son érosion. En raison de la complexité des processus dans le volume de la décharge et des mécanismes d'interaction plasma/surface, le rôle de l'hydrogène dans les procédés plasma de dépôt n'a pas pu être complètement élucidé.

Dans les procédés plasma de dépôt, il a été démontré que la probabilité de collage des radicaux méthyle dépend du nombre de liaisons pendantes à la surface. L'hydrogène atomique dans son interaction avec le dépôt crée des liaisons pendantes à la surface de manière efficace augmentant ainsi le coefficient de collage du méthyle CH_3 de deux ordres de grandeur [von Keudell and Jacob, 2004] et participent à la croissance du dépôt. La présence importante de l'hydrogène atomique et l'augmentation de la température à la surface du dépôt privilégient nettement

l'érosion sur le dépôt [von Keudell and Jacob, 1996]. En effet, l'interaction des atomes et des ions hydrogène avec le dépôt en cours de croissance produit des espèces volatiles C_xH_y qui peuvent se redépôser ou être dissociées dans le plasma pour former de nouveau des radicaux et de l'hydrogène alimentant cette compétition érosion dépôt aux parois. Ces espèces peuvent également être ionisées ou attacher des électrons. Ces derniers confinés dans le volume peuvent dans certaines conditions croître conduisant à la formation de poudres. En effet, en l'absence de collisions dans le volume, les espèces formées dans la décharge ne peuvent pas être à l'origine de la formation de poudres. C'est la raison pour laquelle on s'est particulièrement intéressé au mécanisme de l'érosion des couches $a-C:H$ par l'hydrogène car il conduit à la libération d'espèces C_xH_y dans le volume de la décharge. Ces espèces peuvent alors acquérir une charge électrique par des processus d'attachement électronique. Ceci peut augmenter leur durée de vie dans le volume du plasma afin d'initier la formation de poudres. Dans ce travail, l'étude de l'interaction de l'hydrogène avec les couches minces $a-C:H$ est abordée dans le contexte de la formation de poudres dans les procédés plasma de dépôt. Il n'empêche que les résultats de ce travail peuvent être exploités dans différents domaines où il s'agit d'étudier l'interaction de l'hydrogène avec les matériaux carbonés. En effet, la mise en relief de l'avancé des travaux sur les mécanismes d'interaction hydrogène/surface carbonée, un tel phénomène qui a des répercussions sur le fonctionnement de certains systèmes impliquant l'hydrogène comme dans les réacteurs de fusion ou la croissance de carbone hydrogéné par plasmas d'hydrocarbures. A ce sujet, une synthèse sur les travaux effectués dans ce domaine, sur le plan international sera présentée dans le premier chapitre en proposant des modèles et des scénarios sur les mécanismes d'adsorption de l'hydrogène selon l'état de surface : taux d'hydrogène à la surface, rôle de bombardement ionique sur la création des liaisons pendantes et leur impact sur la modification des coefficients de disparition. Ce chapitre contient également une introduction aux procédés plasma de dépôt où sera abordé le positionnement de ce travail. Dans le deuxième chapitre, les dispositifs expérimentaux et les outils de diagnostic utilisés seront présentés, ainsi que les protocoles de mesure concernant chaque diagnostic. Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'érosion des couches $a-C:H$ en post-décharge d'hydrogène. Dans le quatrième chapitre, l'érosion sera étudiée à basse pression en plasma de H_2 . Dans le dernier chapitre, la caractérisation électrique du plasma est effectuée par sonde Langmuir, dans un premier temps en plasma de H_2 sur des parois métalliques, ensuite sur des parois recouverte d'un dépôt $a-C:H$ et enfin en plasma de méthane.

Chapitre 1

Etat de l'art :

1.1 Introduction :

L'hydrogène et le carbone sont deux éléments chimiques intimement liés à la vie de l'homme. L'hydrogène est la brique élémentaire des étoiles qui sont de véritables usines de synthèse pour les éléments chimiques plus lourds dont le carbone est le plus emblématique : le pétrole, l'argile, le diamant ou encore le bois, jusqu'à la cellule vivante aboutissement de l'harmonie et de l'adaptation.

L'étude des interactions entre l'hydrogène et les surfaces carbonées est un vaste sujet de recherche car elle peut apporter de nombreuses réponses dans des domaines scientifiques très différents. D'un point de vue fondamental, ces études peuvent permettre de mieux comprendre la formation de H_2 dans le milieu interstellaire et donc d'apporter des informations aussi bien sur la chimie du milieu interstellaire que sur le cycle de formation des étoiles. La compréhension des interactions de l'hydrogène et des surfaces carbonées joue un rôle clé dans les réacteurs de fusion pour la production de l'énergie. L'hydrogène joue également un rôle déterminant dans l'élimination des phases graphitiques dans la synthèse du diamant ou dans les procédés de dépôt des couches amorphes hydrocarbonées (*a-C:H*) par plasma, dont les propriétés physico-chimiques très nombreuses ont permis d'étendre leur usage dans différents domaines comme la synthèse de biomatériaux ou des semiconducteurs à large bande interdite pour l'électronique Grill [2003].

Dans ce chapitre, il s'agira de présenter les recherches menées autour de l'interaction hydrogène-surface carbonée à travers les différents domaines où ce sujet a été abordé. Dans un premier temps, une introduction à l'hybridation du carbone sera présentée suivie d'un court aperçu historique concernant les premières recherches sur ce sujet. Ensuite, l'interaction hydrogène-surface carbonée sera abordée dans différents domaines de la physique. Enfin, le contexte de ce travail sera précisé ainsi que les différents points qui feront l'objet de ce travail.

1.1.1 Hybridation du carbone :

Le carbone est l'élément le plus léger de la colonne *IV* du tableau périodique. Il se distingue des autres éléments de cette colonne par la variété de ses formes cristallines. Ceci est directement lié à la configuration électronique du carbone. L'atome de carbone possède six électrons et sa configuration électronique à l'état libre est : $1s^2.2s^2.2p^2$. La couche la plus externe entourant le noyau a donc quatre électrons répartis sur les orbitales $2s$ et $2p$. Il existe trois états d'hybridation de ses orbitales de valence : sp , sp^2 et sp^3 [Cohen-Tannoudji et al., 1973]. La figure 1.1 présente les différentes hybridations possibles des orbitales de l'atome de carbone.

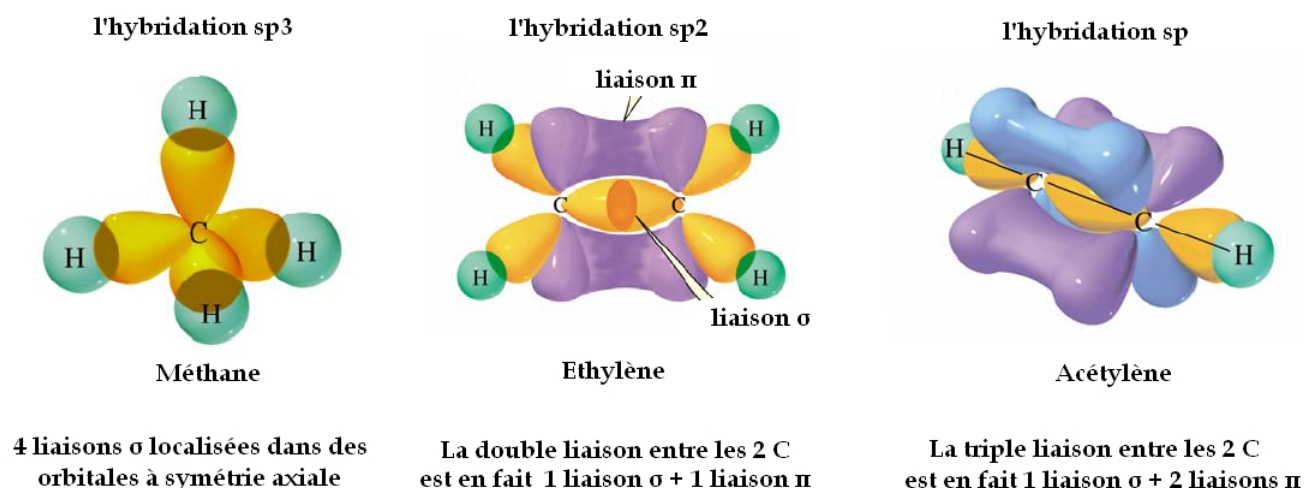


FIGURE 1.1: Représentation des différentes hybridations des orbitales de l'atome de carbone

Cette propriété de former différents types de liaisons covalentes σ ou π lui permet de générer des structures différentes ayant une grande variété de propriétés physiques et chimiques [Robertson, 2002]. Dans la configuration sp^3 , chacun des quatre électrons de valence du carbone est engagé dans une orbitale hybride sp^3 dirigée selon les axes d'un tétraèdre et peut former une liaison σ forte avec un atome voisin. Dans le cas des atomes de carbone hybridés sp^2 , trois électrons de valence occupent les orbitales sp^2 de symétrie trigonale alors que le dernier électron de valence reste dans une orbitale p . Cette orbitale est perpendiculaire au plan des liaisons σ et peut être engagée dans des liaisons π . Le carbone hybridé sp n'engage que deux électrons de valence dans les liaisons σ . Les deux autres restent dans deux orbitales p orthogonales pour former des liaisons π .

1.1.1.1 Hydrogène :

Supposé par Paracelse, isolé par Cavendish en 1766, Lavoisier lui donna son nom hydrogène qui vient du grec $\nu\delta\omega\rho$ (hudor = eau) et $\gamma\epsilon\nu\nu\alpha\nu$ (gennen = engendrer). L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers : 75% en masse. Cet élément se trouve en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses. Sur Terre, la source la plus commune d'hydrogène est l'eau dont les molécules sont composées de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. La

plupart des matières organiques, comme celles qui constituent les êtres vivants, le pétrole et le gaz naturel sont également des sources d'hydrogène. On cite le méthane (CH_4), un produit de la décomposition des matières organiques qui est de plus en plus utilisé comme source d'hydrogène. L'hydrogène est le seul élément pour lequel on a donné des noms à ses isotopes : deutérium $^2H(1e + 1p + 1n)$ et tritium $^3H(1e + 1p + 2n)$, le tritium est instable et radioactif.

Sa structure électronique est $1s^1$ avec une couche de valence hémi-saturée à l'origine des différentes propriétés de cet élément. En effet, l'atome d'hydrogène peut établir trois sortes de liaisons :

- La perte d'un électron : cette réaction nécessite $13,6\text{ eV}$, l'hydrogène devient alors H^+ (un proton seul). Son rayon est alors très petit : environ $1,5 \cdot 10^{-13}\text{ cm}$ contre $0,5 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$ pour l'atome. Le proton tout seul n'existe pas libre mais dans le nuage électronique d'une molécule telle que H_2O devenant l'ion hydronium : H_2OH^+ .
- L'attachement d'un électron : cette réaction rapporte une énergie d'environ $0,8\text{ eV}$, l'hydrogène devient alors H^- . L'ion lui-même n'existe à l'état naturel que dans des sels d'hydrures où l'hydrogène est l'élément électronégatif comme dans l'hydrure de magnésium MgH_2 .
- La formation d'une liaison covalente : cette réaction où il y a une mise en commun d'une paire d'électrons avec d'autres atomes nécessite une énergie de $4,5\text{ eV}$.

1.1.1.2 Carbone hybridé sp^3 : diamant

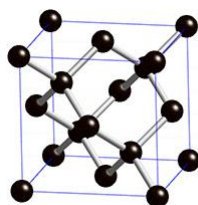


FIGURE 1.2: Structure du diamant

Le diamant est un réseau cristallin cubique à faces centrées qui comporte seulement des atomes de carbone hybridés sp^3 (Figure 1.2). Sa dureté et sa résistance mécanique sont le fruit de liaisons fortes σ conférant à l'édifice cristallin une solidité et une stabilité exceptionnelles. C'est également un très bon conducteur de chaleur et un très mauvais conducteur d'électricité du fait de la mobilité réduite des électrons localisés dans les liaisons. Ses propriétés optiques sont aussi intéressantes car c'est un semi-conducteur à large bande interdite ($5,5\text{ eV}$).

1.1.1.3 Carbone hybridé sp^2 : graphite

Le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele a découvert à la fin du $XVIII^{\text{ème}}$ siècle que ce minéral ne contenait pas de plomb, mais était une forme cristalline particulière du carbone ; on l'appelait à l'époque plombagine et on l'utilisait pour écrire. C'est le géologue allemand

Abraham Gottlieb Werner qui a inventé le terme - graphite -, s'inspirant du grec $\gamma\rho\alpha\phi\epsilon\upsilon\nu$ (graphein = écrire).

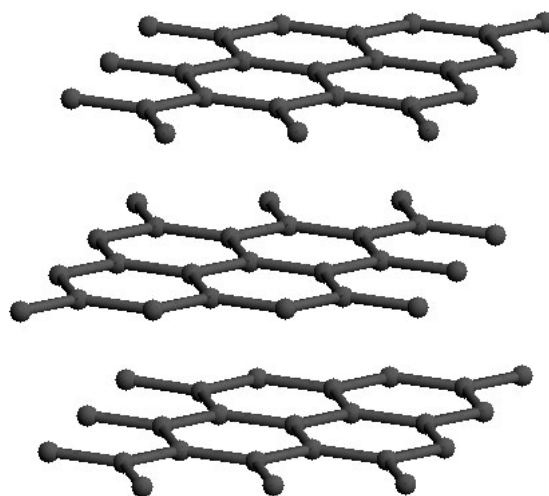


FIGURE 1.3: Structure du graphite

Le graphite est l'autre forme cristalline du carbone solide, hybridé sp^2 , c'est un matériau très conducteur électriquement. Le graphite cristallin est de structure hexagonale, disposé en feuillets appelés graphènes (Figure 1.3). Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes de type σ , tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type π , ce qui explique le clivage et la faible dureté.

1.1.1.4 Carbone hybridé sp : acétylène

L'acétylène a semble-t-il été isolé dès 1836 par E. Davy et préparé en 1860 par M. Berthelot. Il n'est devenu un produit courant qu'après que H. Moissan, d'une part, et T.L. Wilson, d'autre part, l'eurent, en 1892, synthétisé indépendamment du carbure de calcium dans un four à arc électrique [Morel, 1903].

L'acétylène (C_2H_2) est un gaz de synthèse produit généralement à partir de la réaction du carbure de calcium avec l'eau ou comme sous-produit de l'industrie pétrochimique. Hydrocarbure gazeux, il est incolore, a une odeur d'ail prononcée, est instable, hautement combustible et produit une flamme blanche très chaude (plus de $3000^\circ C$) en présence d'oxygène. Au 19^{ième} siècle, on le brûlait dans les lampes pour l'éclairage des maisons et des tunnels dans les mines [Morel, 1903]. Aujourd'hui, la soudure à l'acétylène permet l'assemblage de métaux variés (aciers, inox, alliages de cuivre) et sa forte teneur en carbone donne une flamme très éclairante utilisée dans les lampes (*calebombe*) des spéléologues.

Les propriétés chimiques de l'acétylène s'expliquent en grande partie par la présence dans sa molécule d'une triple liaison résultant de la superposition d'une liaison σ (provenant de la fusion de deux orbitales sp) et de deux liaisons π résultant de la fusion de deux orbitales $2p$ (cf figure 1.1).

1.2 Historique :

Au milieu des années 50, Zielke et al. [Zielke and Gorin, 1955] ont été parmi les premiers à s'intéresser à l'interaction des atomes d'hydrogène avec des matériaux carbonés. Ils ont constaté la formation de méthane à partir du charbon chauffé en présence d'hydrogène, une réaction appelée à l'époque la gazéification du charbon. Dans leurs travaux, l'hydrogénation du charbon conduit à la formation de méthane et dépend de la température. Un schéma explicatif de cette formation a été également proposé.

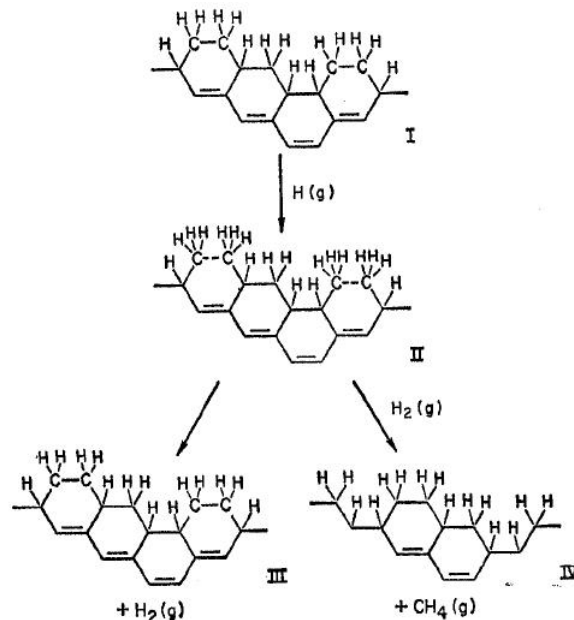


FIGURE 1.4: Schéma de la formation de méthane à partir de l'interaction de l'hydrogène sur du graphite [Zielke and Gorin, 1955]

Le schéma présenté sur la figure 1.4 décrit l'interaction des atomes d'hydrogène avec une surface de graphite. Elle conduit à la formation de liaisons C-H à la surface et s'achève soit par la formation de méthane ou par la recombinaison de deux atomes d'hydrogène pour former la molécule H_2 . Ce schéma fut repris par Wood et al. [Wood and Wise, 1969] qui ont étudié l'interaction des atomes d'hydrogène sur du graphite en fonction de la température entre 450 et 1200K. De même, le méthane et l'hydrogène moléculaire ont été identifiés comme produits de réaction. La production de méthane enregistre un maximum autour de 800K et résulte de l'interaction de l'hydrogène atomique comme de l'hydrogène moléculaire avec la surface du graphite. La baisse de la production de méthane à partir de 800K est expliquée par la prédominance de la recombinaison de H avec un H lié à la surface sur la formation du méthane et

l'instabilité thermodynamique de ce dernier à haute température. Il existe différents mécanismes de recombinaison à la surface, les plus connus sont :

- le mécanisme d'Eley-Rideal (ER) qui a lieu lorsqu'un atome provenant de la phase gaz interagit directement avec un autre atome initialement adsorbé sur la surface. Après interaction, la molécule formée, H_2 , peut alors désorber et être libérée dans la phase gaz.
- le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (LH), où les deux atomes sont adsorbés sur la surface. Un des atomes, au moins, diffuse sur la surface et a la possibilité de rencontrer le second pour former la molécule H_2 . Celle-ci peut désorber et partir dans la phase gazeuse.

Les schémas de réaction de ces deux mécanismes sont représentés sur la figure 1.5. La production de H_2 proviendrait de la recombinaison de l'hydrogène atomique à la surface du graphite par le mécanisme d'Eley-Rideal.

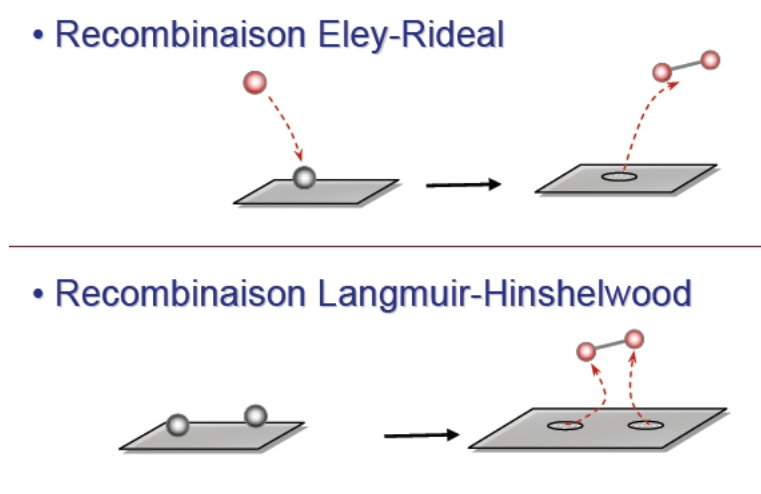


FIGURE 1.5: Schémas des mécanismes de recombinaison à la surface Eley-Rideal et Langmuir-Hinshelwood

Balooch et Olander [Balooch and Olander, 1975b,a] ont poursuivi cette étude sur l'interaction des atomes d'hydrogène sur du graphite en fonction de la température du substrat entre 300 et 2200K en utilisant la spectrométrie de masse. En plus de H_2 et CH_4 , ils ont mis en évidence la formation d'acétylène (C_2H_2). La formation du méthane a été détectée jusqu'à 800K et celle de l'acétylène au-delà de 1000K. Aucune espèce carbonée n'a été détectée entre 800 et 1000K comme le montre la figure 1.6 mais uniquement la molécule d'hydrogène issue de la recombinaison des atomes d'hydrogène sur la surface du graphite. L'étude de Balooch et Olander a abouti à l'élaboration d'un modèle décrivant l'interaction de l'hydrogène atomique et du graphite en supposant que l'hydrogène moléculaire n'interagit pas avec le graphite. Les résultats du modèle sont en bon accord avec ceux issus de l'expérience comme le montre la figure 1.6.

Sur le tableau 1.1 sont représentés les schémas réactionnels conduisant à la formation du méthane et de l'acétylène. La formation du méthane y est expliquée par l'adsorption progressive des atomes d'hydrogène sur un atome de carbone à la surface tandis que la formation de

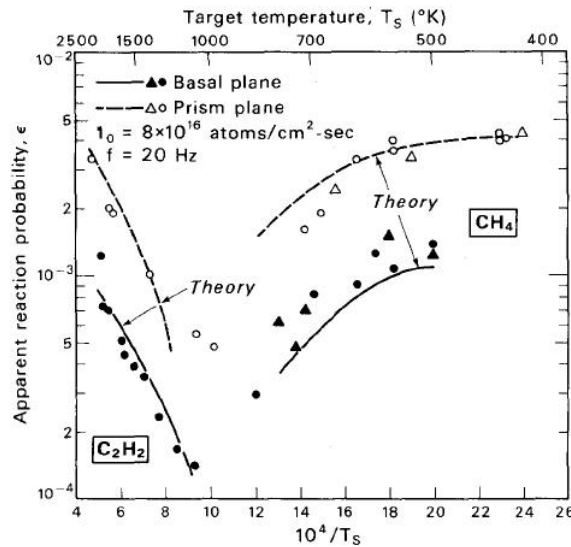


FIGURE 1.6: Evolution des probabilités de réaction pour la formation de méthane et d'acétylène en fonction de la température [Balooch and Olander, 1975a]

H atom-graphite reaction model.

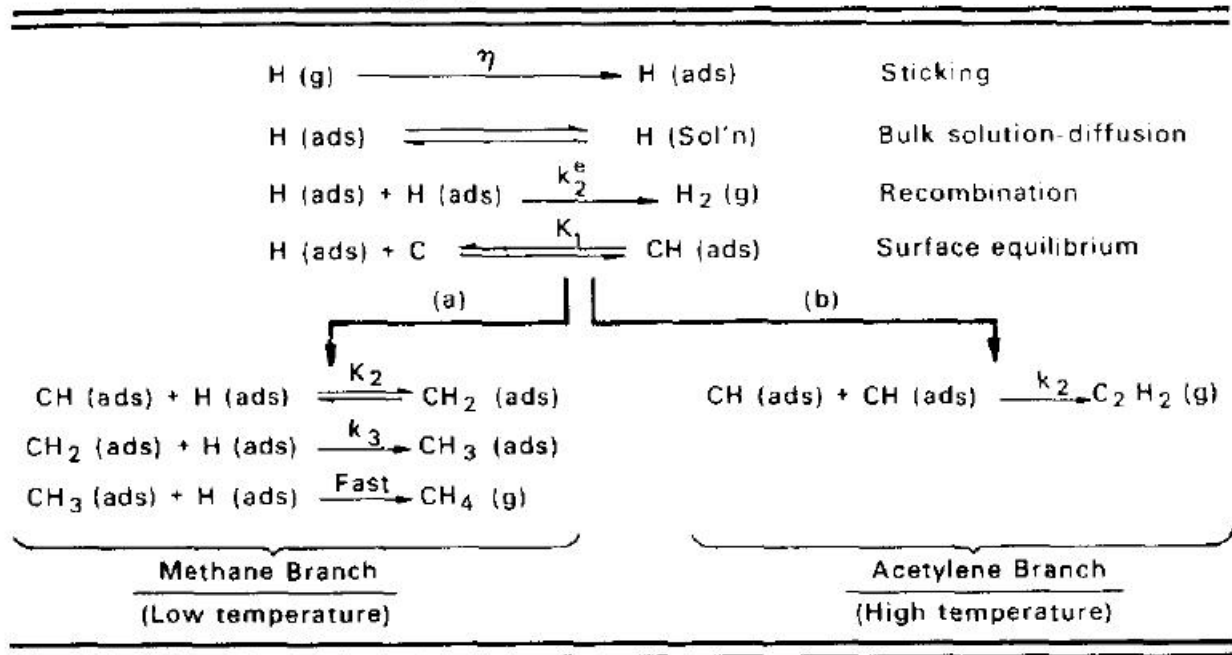


TABLE 1.1: Schéma réactionnel du modèle de Balooch et Olander [Balooch and Olander, 1975a]

l'acétylène résulterait de la recombinaison de deux liaisons C-H à la surface par le mécanisme **LH** (Langmuir-Hinshelwood). Ce modèle a permis d'estimer la production d'espèces volatiles : méthane et acétylène. Leurs résultats ont été comparés à ceux d'autres auteurs notamment Wood et al. [Wood and Wise, 1969] et les valeurs plus élevées calculées par ces derniers ont été expliquées par l'implication de l'hydrogène moléculaire dans la formation du méthane.

Ces premiers travaux ont constitué une base importante à partir de laquelle la recherche sur ce sujet s'est développée dans différents domaines de la physique. Dans ce qui suit, on présentera

les domaines principaux où l'étude de l'interaction de l'hydrogène avec les matériaux carbonés est la plus active.

1.3 Interaction hydrogène / surface carbonée en astrophysique :

1.3.1 Introduction :

L'interaction de l'hydrogène avec le graphite a d'abord été abordée par les astrophysiciens afin de comprendre la formation du système solaire où les nuages d'hydrogène qui forment les nébuleuses sont en interaction permanente avec les poussières glacées de carbone [Joshi and Tarafdar, 1977, McIntyre and Williams, 1969, Willis and Fitton, 1975].

Notre galaxie est constituée d'un vaste ensemble d'étoiles, de gaz et de poussières interstellaires en interaction gravitationnelle et en orbite autour d'un noyau commun. La formation des étoiles a lieu au coeur de vastes nuages moléculaires qui constituent le milieu interstellaire. La composition de ces nuages est mal connue. On sait cependant que la molécule H_2 en est le composant principal et donc l'élément majeur dans la formation des étoiles. Lorsque l'on met en présence un ensemble de particules (gaz H_2 et poussière de carbone et silicates) trois situations génériques peuvent se présenter :

- Cet ensemble s'effondre sous l'effet de son propre poids.
- Cet ensemble s'évapore car son champ gravitationnel n'est pas suffisant pour le lier.
- Cet ensemble reste dans un état d'équilibre global.

Selon sa masse initiale, la nébuleuse interstellaire se contractera plus ou moins vite. Les forces de pression dans la nébuleuse luttent contre la compression du nuage sous l'effet de la gravité. Lorsqu'elles ne sont plus suffisantes, le nuage s'effondre sur lui même. Quand la température et la pression sont suffisamment élevées au centre du nuage, les réactions nucléaires s'amorcent et la proto-étoile se met à briller. Ainsi, le nuage se transforme en jeune étoile où l'équilibre entre gravité et pression interne est établi.

La dissociation constante de H_2 dans les nébuleuses que ce soit à la suite de chocs ou de bombardements de photons ou de rayons cosmiques nécessite un mécanisme efficace de recombinaison des atomes d'hydrogène. Les nébuleuses sont un milieu immense et peu dense pour envisager des recombinaisons en volume à l'image de la nébuleuse de la tête de cheval de la figure 1.7 où on peut voir des zones lumineuses dues à la présence de jeunes étoiles et des zones sombres dues à la présence de grains de poussières amorphes de graphite et silicates qui diffusent la lumière. Il est admis à présent que la réaction de recombinaison de H a principalement lieu à la surface de grains de poussières interstellaires qui servent de catalyseur :

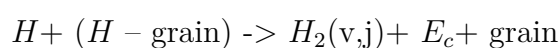




FIGURE 1.7: Nébuleuse de la tête de cheval

La formation de H_2 dans le milieu interstellaire, à partir de deux atomes d'hydrogène est une question essentielle en astrophysique car cette réaction **exothermique** qui a lieu à la surface d'un grain de poussière (graphite-silicate) interstellaire est la première étape d'une suite de réactions primordiales pour la physico-chimie du nuage et joue un rôle très important dans le refroidissement du gaz de la nébuleuse [Gould and Salpeter, 1963], étape importante vers l'effondrement gravitationnel du nuage et la formation des étoiles.

1.3.2 Etudes de l'adsorption de H sur des matériaux carbonés :

Le phénomène d'adsorption est compliqué et son approche nécessite de connaître l'état de la surface, la densité atomique surfacique et le nombre de liaisons pendantes. En présence d'adsorbats, la structure électronique d'une surface est modifiée. On a l'habitude de classer les énergies de liaison E en deux domaines :

- Le domaine de la **physisorption** correspondant à $E < 0,5 \text{ eV}$; les liaisons sont de type Van der Waals et il y a peu d'interactions d'origine électronique car les liaisons sont moléculaires et faibles.
- Le domaine de la **chimisorption** correspondant à $E > 0,5 \text{ eV}$; il y a mise en commun ou transfert d'électrons et les liaisons sont fortes.

La majorité des travaux théoriques concernant la recombinaison de l'hydrogène a porté sur l'interaction graphite-hydrogène sur le plan statique par des méthodes de chimie quantique traditionnelles. Ceux-ci ont permis d'obtenir de nombreuses données relatives à la chimisorption telle sa barrière de potentiel estimée à $0,2 \text{ eV}$ [Jeloaica and Sidis, 1999, Sha et al., 2002, Sha and Jackson, 2002]. Il a été démontré par Hoernaker et al. [Hoernaker et al., 2006a] que l'énergie d'adsorption de H sur un site graphitique calculée par *DFT* (Density Fonctionnal Theory) diminue après l'adsorption à la surface du premier atome d'hydrogène. Une énergie de physisorption entre 15 et 30 meV avait été obtenue expérimentalement par Ghio et al. [Ghio et al., 1980] et celle de chimisorption de $0,2 \text{ eV}$ a été confirmée par *TPD* (Thermal Progressive

Decomposition) par Zecho et al. [Zecho et al., 2002a].

Plus récemment, des travaux ont montré qu'il était possible de chimisorber plusieurs atomes d'hydrogène sur un même cycle aromatique [Miura et al., 2003, Rougeau et al., 2006, Roman et al., 2007]. Ces résultats ont été confirmés à l'aide d'expériences *STM* (Scanning Tunneling Microscopy) effectuées par Hornekaer et al. [Horneker et al., 2006a,b].

Des travaux théoriques notamment ceux de Ruffieux et al. [Ruffieux et al., 2002] ont mis en évidence une diminution de l'énergie d'adsorption de H sur des clusters de graphite lorsque la courbure de surface de ces derniers augmente. Il a été démontré par Ferro et al. [Ferro et al., 2004, 2002] que la réactivité chimique de H avec un cluster de graphite à 2 couches est importante en surface comme dans le volume et par conséquent la recombinaison de l'hydrogène se produirait également dans le volume.

1.3.3 Etudes de la recombinaison de H à la surface de matériaux carbonés :

Les modèles théoriques ne permettent pas d'expliquer en détail la formation de H_2 . En effet, bien que de nombreux mécanismes aboutissent à la formation de H_2 , les molécules formées à partir des travaux théoriques ne sont pas dans les états rovibrationnels froids observés dans le milieu interstellaire mais dans des états beaucoup plus excités [Morisset et al., 2005, 2004b].

De nombreuses études expérimentales ont été entreprises pour comprendre les mécanismes de formation de H_2 , mais aussi pour déterminer l'état dans lequel la molécule est formée. Elles ont été réalisées sur différents substrats. De nombreuses expériences ont été effectuées sur des surfaces graphitiques, de graphite HOPG ou de carbone amorphe [Gould and Salpeter, 1963, Gough et al., 1996, Zecho et al., 2002b]. Les dernières expériences sur du graphite HOPG à 15K effectuées par l'équipe de Price et al. [Creighan et al., 2006, Islam et al., 2007, Latimer et al., 2008] ont mis en évidence la formation de H_2 en employant des jets de H ou D dans lesquels le gaz est à température ambiante. Les molécules formées sont dans des états rovibrationnels ($v < 5$). Ces travaux ont permis de montrer l'importance et l'efficacité des grains de graphite et de silicate pour la formation de H_2 .

L'étude théorique de la dynamique de la formation de H_2 a été traitée par de nombreuses équipes : on peut citer les travaux précurseurs de Parneix et Brechignac [Parneix and Brechignac, 1998] qui ont étudié la formation de H_2 à l'aide d'une étude de dynamique classique sur une surface de graphite. Plusieurs équipes ont étudié la formation de H_2 par le mécanisme d'Eley-Rideal (ER) en utilisant des méthodes de dynamique classique [Ree et al., 2002], des méthodes semi-classiques [Rutigliano et al., 2001, Rutigliano and Cacciatore, 2008, Cacciatore and Rutigliano, 2006a,b] et quantiques [Farebrother et al., 2000, Jackson and Lemoine, 2001, Meijer et al., 2003, 2001, Martinazzo and Tantardini, 2005, 2006, Morisset et al., 2003, 2004a],

ainsi que des modèles cinétiques employant la simulation Monte-Carlo [Dumont et al., 2008, Cuppen and Hornekaer, 2008]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence des sections efficaces élevées pour la formation de H_2 lors du mécanisme **ER**. Lorsque l'énergie de collision augmente, la section efficace de recombinaison augmente jusqu'à atteindre un maximum d'environ 12 \AA^2 . Ceci a été mis en évidence par les travaux de Lemoine et al. [Sha et al., 2005]. Des études sur la formation de H_2 à l'aide d'un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (**LH**) ont aussi été effectuées à l'aide de dynamique quantique [Morisset et al., 2005, 2004b]. Pour les deux mécanismes, les molécules de H_2 formées montrent une forte excitation vibrationnelle. Cette dernière est plus importante lors du mécanisme **LH** ($v = 12$), elle se situe à la limite du seuil de dissociation. Pour le mécanisme **ER**, la distribution vibrationnelle montre un maximum à $v = 9$. Dans les deux cas, cela ne correspond pas aux observations de Burton et al. [Burton et al., 1992] où l'émission de H_2 a été mesurée pour des niveaux vibrationnels $v = 4$ en employant un télescope à haute résolution spatiale dans l'infrarouge et celles de Rosenthal et al. [Rosenthal et al., 2000] qui ont mis en évidence des niveaux rotationnels très élevés et vibrationnels très bas, $(v = 0), (j = 30)$ et $(v = 3), (j = 7)$ grâce au satellite spatial ISO.

Toutes ces études ont été effectuées dans une dimensionnalité réduite. La relaxation de la surface n'a jamais réellement été prise en compte. Les équipes de Rutigliano et al. [Rutigliano et al., 2001, Rutigliano and Cacciatore, 2008] et de Ree et al. [Ree et al., 2002] l'ont abordé mais avec une description "sommaire" du potentiel d'interaction. Elle a été entreprise souvent en l'assimilant lors du mécanisme **ER** à la vibration d'un seul carbone.

Ainsi jusqu'à présent, le rôle du mouvement de la surface dans la dynamique de formation et dans la répartition de l'énergie entre les degrés internes de la molécule (vibration et rotation) et externes (translation) n'a pas été évalué. Le problème reste complexe. Cependant, il a été mis en évidence que la distribution rovibrationnelle de H_2 obtenue en autorisant la relaxation de la surface, conséquence de la recombinaison, correspond mieux à la distribution observée par les astrophysiciens ($v < 6$), la surface absorbant approximativement 25% de l'énergie libérée [Bachelierie, 2008]. L'évolution dynamique d'un nuage moléculaire vers l'effondrement gravitationnel dépendra en grande partie de la compréhension de la recombinaison de H sur le graphite car la quantité d'énergie déposée dans les degrés de liberté internes et externes de la molécule de H_2 régit l'émission infrarouge du nuage interstellaire.

1.4 Interaction hydrogène / surface carbonée en fusion magnétique :

1.4.1 Introduction :

La maîtrise de la production d'énergie par fusion thermonucléaire par confinement magnétique dans les tokamaks est actuellement un enjeu essentiel, clairement identifié au niveau mondial

par le projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). Les tokamaks sont des dispositifs destinés à étudier la faisabilité de la production d'énergie par réaction de fusion entre des isotopes de l'hydrogène (D et T). Un plasma confiné par des champs magnétiques intenses est porté à très haute température pour réaliser les conditions de la fusion. Un sujet qui s'impose depuis quelques années est l'interaction plasma-paroi et plus particulièrement l'étude du comportement des surfaces de carbone en contact avec les flux d'ions hydrogène venant du coeur du plasma.

1.4.2 Problématique :

Dans les réacteurs de fusion adoptant la configuration divertor (cf figure 1.8), l'idée de base est d'éloigner la zone d'interaction plasma/paroi du plasma central afin d'éviter que les impuretés émises dans cette zone ne parviennent jusqu'au coeur de la décharge. Dans cette configuration, la *DSMF* (Dernière Surface Magnétique Fermée) n'est plus définie par le point de contact avec un solide comme dans le cas de la configuration limiteur (cf figure 1.8), mais par une frontière magnétique créée en rajoutant une bobine autour du tokamak. Le flux sortant du plasma est dirigé en suivant les lignes de champ vers des plaques de neutralisation situées loin du plasma central. Les impuretés ont alors plus de chance d'être réionisées dans la zone de bord, où elles suivent les lignes de champ pour être interceptées à nouveau par les plaques de neutralisation. Elles restent alors en circuit fermé sans perturber le coeur de la décharge : on parle d'écrantage des impuretés. Le carbone est le matériau utilisé dans le divertor du Tokamak Tore Supra. Il a été choisi pour ses propriétés de résistance mécanique et thermique même s'il présente l'inconvénient d'être fortement érodé sous l'effet de l'hydrogène. Cela donne lieu à des mécanismes complexes d'érosion et de re-dépôt qui sont loin d'être élucidés et qui ont une importance cruciale car ils sont impliqués dans les mécanismes de rétention du combustible.

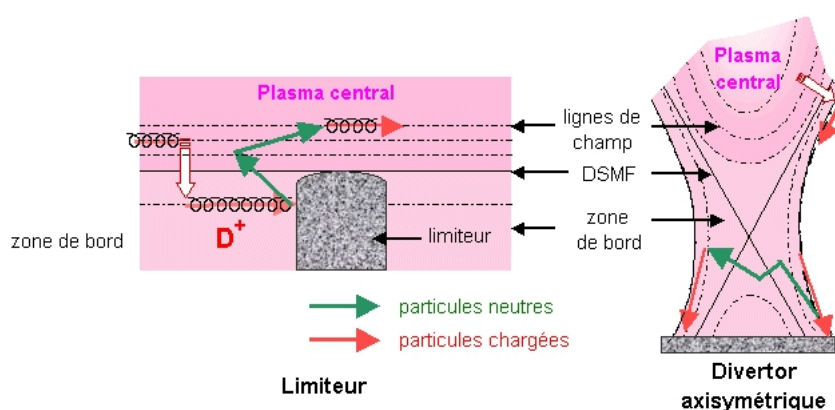


FIGURE 1.8: Interaction plasma/paroi dans les configurations limiteur et divertor [cea]

Trois problèmes majeurs sont soulevés :

- La rétention du combustible (isotopes de l'hydrogène) par les parois.
- L'importance de cette érosion physique et chimique (durée de vie des composants face au plasma).

– La production de composés radioactifs : effluents et poudres CT_x .

1.4.3 Erosion des parois carbonées dans les réacteurs de fusion :

Les premiers travaux sur ce sujet furent ceux de Vietzke et al. [Vietzke et al., 1982] qui ont étudié l'interaction de l'hydrogène atomique sur du graphite en reproduisant les expériences de Balooch et Olander [Balooch and Olander, 1975b]. Leurs résultats sont représentés sur la figure 1.9. Concernant la formation de méthane, ils ont observé comme Balooch et Olander que ce dernier est formé entre 300 et 900K avec un maximum à 500K. Ils ont également observé la formation d'acétylène qui montre contrairement à Balooch et Olander qui ont mis en évidence l'apparition de l'acétylène à partir de 1000K, une évolution similaire au méthane dans la même gamme de température avec un maximum décalé vers 600K. Ils ont ajouté que lorsque l'hydrogène atomique agit de concert avec des ions d'argon, l'érosion est renforcée par un facteur 100, concluant ainsi à l'existence d'une synergie entre l'action des ions d'argon et des atomes d'hydrogène.

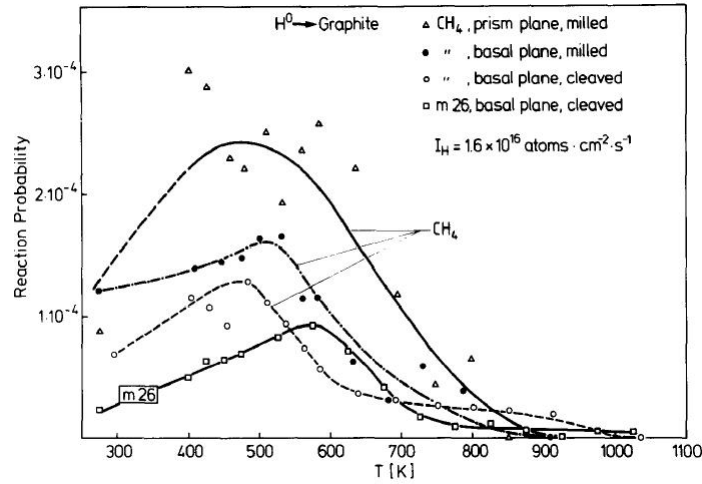


FIGURE 1.9: Production d'espèces volatiles avec la température [Vietzke et al., 1982]

L'érosion de différents types de graphite a également été étudiée en fonction de la température par Vietzke et al. [Philipps et al., 1984]. La figure 1.10 montre leurs résultats pour des flux d'hydrogène et d'Argon respectivement de $10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Une évolution similaire a été constatée pour ces différents matériaux carbonés, une forte augmentation avec la température jusqu'à 800K puis une diminution très importante jusqu'à 1100K.

Les résultats de Vietzke ont été confirmés par les travaux d'Ashby [Ashby, 1984] concernant la formation de méthane. Cependant, la température où la production maximale de méthane est décalée vers 800K pour un flux de H de $10^{22} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Par contre, concernant la production d'acétylène, ces résultats sont en accord avec ceux de Balooch et Olander. Il ajoute que l'interaction de H avec le graphite produit également des espèces plus lourdes de type C_2H_x et C_3H_y et que ces espèces dominent à haute température.

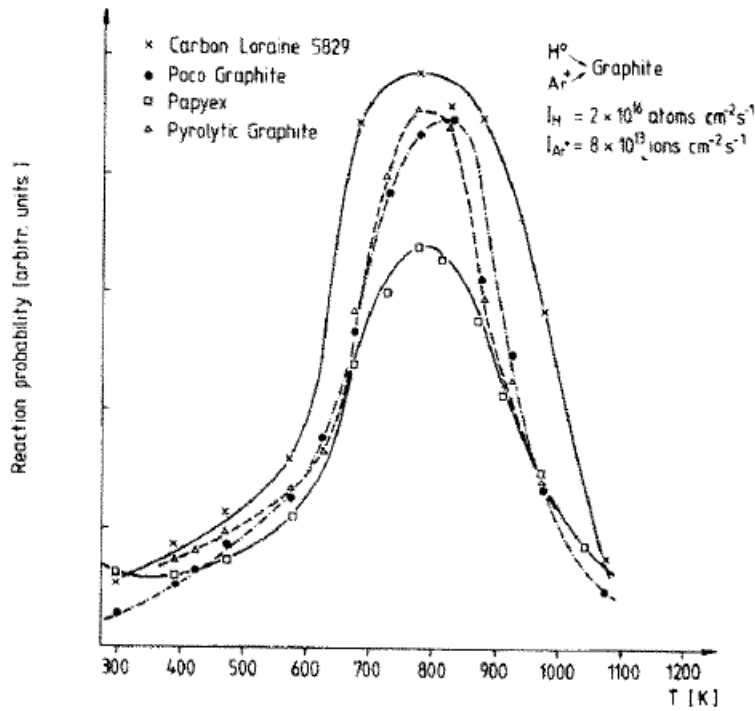
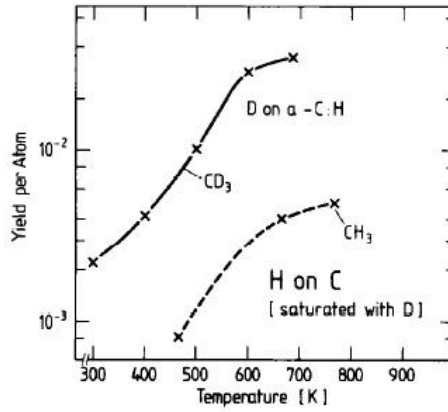
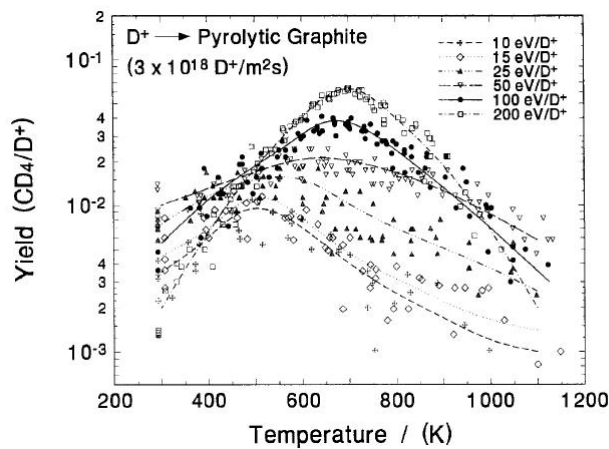


FIGURE 1.10: Probabilité de réaction de H et différents types de graphite en fonction de la température [Philipps et al., 1984]

De nouvelles expériences sur l'interaction des ions H^+ et D^+ sur du graphite et des couches de carbone amorphe hydrogéné ($a-C:H$) ont été menées par Vietzke et al. [Vietzke and Philipps, 1987]. Les couches $a-C:H$ où l'hydrogène est déjà présent s'érode plus rapidement que le graphite comme le montre clairement la figure 1.11. Leur étude a recensé en plus du méthane et des espèces C_2H_x et C_3H_y , le méthyle CH_3 [Hsu, 1988] comme produit dominant. Il a été mis en évidence qu'après un bombardement ionique d'une surface de graphite, la réactivité chimique de l'hydrogène est nettement améliorée [Vietzke et al., 1989, Haasz et al., 1987, Veprek et al., 1977]. En effet, les défauts créés à la surface sont autant de sites d'adsorption pour l'hydrogène [Hsu, 1988], conduisant à la création de H_2 et de CH_3 . Enfin, il a été démontré que l'interaction de H sur des couches $a-C:H$ ou sur du graphite est phénoménologiquement similaire [Vietzke et al., 1989].

Dans les années 90, on commença à s'intéresser au mécanisme élémentaire qui conduit à l'érosion : l'hydrogénation du matériau. Ce sont Biener et al. [Biener et al., 1993, 1994, 1995] qui ont été les premiers à étudier l'hydrogénation en utilisant la spectroscopie infrarouge (FTIR). Ils ont mis en évidence le changement de structure du graphite exposé à un flux de H qui conduit à la transformation des liaisons de carbone hybridées sp^2 en liaisons CH et hybridées sp^3 .

Comme nous l'avons dit auparavant, l'interaction des ions H^+ et D^+ avec du graphite forme des espèces volatiles qui se retrouvent dans le plasma et le contaminent en absorbant son énergie. Davis et al. [Davis and Haasz, 1997] firent une étude expérimentale et développèrent un modèle visant à quantifier ce phénomène en fonction de la température de surface du graphite et de

FIGURE 1.11: Taux d'érosion du graphite et d'une couche $a-C:H$ [Vietzke and Philipps, 1987]FIGURE 1.12: Formation de CD_4 en fonction de la température de surface du graphite et de l'énergie des ions [Davis and Haasz, 1997]

l'énergie des ions. La figure 1.12 montre l'évolution de la production de CD_4 issu de l'érosion en fonction de la température. Le maximum de production de CD_4 en fonction de la température dépend de l'énergie des ions. Ces travaux ont été effectués par plusieurs équipes de recherches dont Roth et al. [Roth et al., 1996, Roth, 1999] ou encore Wittmann et al. [Wittmann and Kuppers, 1996] qui ont développé le code TRIDYN (TRIM simulation code including dynamic composition changes [Moller and Eckstein, 1984]) décrivant l'érosion par les ions et les atomes de H dans les réacteurs de fusion.

1.5 Interaction hydrogène / surface carbonée dans les procédés plasmas de dépôt :

1.5.1 Introduction :

Dans les années 90, les procédés plasmas de dépôt des couches $a-C:H$ en vue d'applications dans différents domaines ont vite gagné de l'intérêt pour devenir un axe majeur de recherche

[Zarrabian et al., 1997, Grill, 1999]. Les propriétés de ces couches sont contrôlables et dépendent de leurs conditions de dépôt [Lettington, 1998, Liu et al., 2001, Robertson, 1992, Aisenberg, 1971, chu Tsai, 1987]. Les raisons de ces propriétés exceptionnelles reposent d'une part sur l'hybridation des atomes de carbone qui lui permet de former différents types de liaisons covalentes σ ou π et générer des structures différentes ayant une grande variété de propriétés physiques et chimiques. L'hybridation sp^2 est responsable des propriétés électriques alors que l'hybridation sp^3 est responsable des propriétés optiques et mécaniques comme la dureté. D'autre part, le pourcentage d'hydrogène présent dans ces couches modifie le rapport $\frac{sp^2}{sp^3}$ entre les liaisons de carbone et par conséquent leur structure et leurs propriétés. Dans un premier temps, une introduction aux couches de carbone amorphe hydrogénées $a-C:H$ et au plasma sera présentée. Ensuite, sera abordé le sujet du dépôt de ces couches. Enfin, le contexte de l'étude sera présenté ainsi que les points qui seront traités dans ce travail.

1.5.2 Introduction aux plasmas :

1.5.2.1 Introduction :

Les plasmas constituent 99% de l'univers observable, des étoiles à l'ionosphère passant par le vent solaire ou encore la foudre, une des manifestations les plus impressionnantes qui s'offre à nos yeux. Ils sont incontestablement l'état de la matière le plus courant dans l'univers et pourtant leur étude n'a commencé qu'au 20^{ème} siècle. L'emploi du mot plasma pour désigner les gaz ionisés date de 1927 ; on le doit à l'Américain Irving Langmuir (1881 – 1957). Les années qui suivirent ont connu l'émergence de la recherche sur les plasmas de fusion comme moyen de production d'énergie ainsi que la chimie dite moderne exploitant les plasmas réactifs hors équilibre (plasmas froids) et abandonnant la combustion.

Les plasmas se distinguent par la température et la densité des électrons qui les composent. La figure 5.19 présente une classification des plasmas naturels et artificiels en fonction de leurs caractéristiques (densité et température). Les plasmas froids utilisés en laboratoire se situent en température entre les flammes et la couronne solaire et en densité de charge entre les aurores boréales et les éclairs.

1.5.2.2 Grandeurs caractéristiques dans les plasmas :

Le plasma est un gaz ionisé macroscopiquement neutre réagissant collectivement aux perturbations extérieures. Les particules qui le constitue vibrent à des pulsations caractéristiques afin de garantir sa neutralité globale au-delà de la longueur de Debye λ_D qui représente l'échelle spatiale limite qui sépare le milieu quasi-neutre $\lambda \gg \lambda_D$ et le milieu où la quasi-neutralité n'est plus assurée $\lambda \ll \lambda_D$. Cette longueur est donnée par la formule suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_e^2}} = 69,09 \cdot \sqrt{\frac{T_e(eV)}{n_e(cm^{-3})}}$$

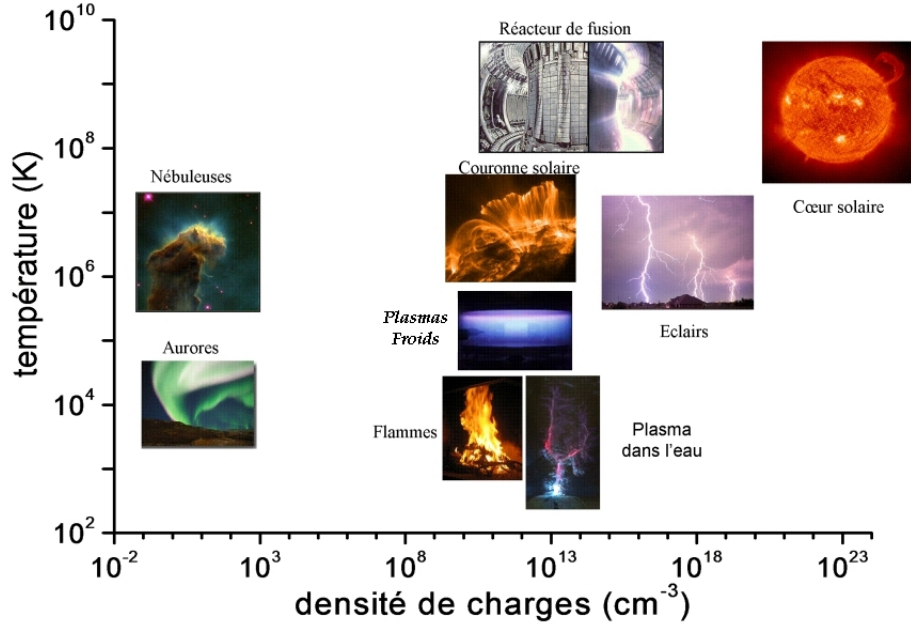


FIGURE 1.13: Caractéristiques des différents plasmas

Avec :

- ϵ_0 la permittivité du vide.
- k_B la constante de Boltzmann.
- q_e , n_e et T_e sont respectivement la charge, la densité et la température électronique.

La longueur de Debye est la distance au bout de laquelle la perturbation due à la présence de l'ion est écrantée par les électrons. On peut considérer qu'à des échelles spatiales supérieures à la longueur de Debye, le plasma est quasi-neutre et on peut modéliser le plasma par un ensemble d'ions se déplaçant lentement et baignés dans un fluide d'électrons. Une limitation de cette approche tient au nombre d'électrons présents dans la sphère de Debye afin que l'écrantage puisse vraiment avoir lieu ; il faut donc que :

$$\frac{4}{3}n\pi\lambda_D^3 \gg 1$$

En règle générale, on considère que l'écrantage peut avoir lieu si la particule se déplace moins vite que celles qui seraient responsables de cet écrantage. Ainsi, dans certains cas il peut être nécessaire de prendre en compte la contribution des ions. Il s'agit alors d'un écrantage Debye-Huckel.

Lorsqu'un plasma est perturbé, les électrons et les ions oscillent pour écranter cette perturbation chacun à une fréquence propre qu'on appelle la fréquence plasma :

$$\omega_{Pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad \text{pour les électrons.}$$

$$\omega_{Pi} = \sqrt{\frac{n_i e^2}{\epsilon_0 m_i}} \quad \text{pour les ions.}$$

Les oscillations des charges électriques peuvent être comprises grâce au raisonnement suivant : si les électrons d'une zone du plasma sont déplacés, alors les ions de cette zone, n'ayant que peu bougé du fait de leur masse importante, vont exercer sur ces électrons une force de Coulomb attractive. Ceux-ci vont donc revenir progressivement vers leur position initiale, oscillant à cette fréquence caractéristique qui représente aussi une fréquence de coupure. Ainsi, une onde électromagnétique oscillant à une fréquence inférieure à ω_{Pe} ne pourra pas se propager dans le plasma. Ceci explique les possibilités de communication par les ondes radio car ayant une pulsation inférieure à ω_{Pe} , pulsation de l'ionosphère, elles sont sans cesse réfléchies.

Les plasmas se distinguent également par leur degré d'ionisation α qui s'écrit :

$$\alpha = \frac{n_e}{n + n_e}$$

Avec :

- n la densité des neutres.
- n_e la densité électronique.

Si $\alpha < 1 \implies$ le plasma est dit faiblement ionisé.

Si $\alpha \approx 1 \implies$ il est dit fortement ionisé.

Si on rapproche le degré d'ionisation des interactions particulières, on pourra aussi classer selon les mêmes catégories : un gaz faiblement ionisé a des fréquences de collision électron-neutre supérieures aux fréquences de collision électron-ion ou électron-électron et le contraire pour un gaz fortement ionisé.

Dans le cas des plasmas hors-équilibre, la température des électrons est très supérieure à celle des ions : $T_i \ll T_e$. Les ions sont considérés comme froids. En effet, chaque électron créé dans le plasma ne voit autour de lui que les espèces neutres du gaz. Dans les plasmas chauds, les ions sont chauds $T_i \approx T_e$. Les plasmas chauds demandent plus d'énergie pour leur création, et donc les installations qui les produisent sont moins nombreuses car plus coûteuses (TS, JET, ITER).

1.5.2.3 Confinement du plasma et gaine électrostatique :

On n'a évoqué le plasma pour l'instant que dans un espace infini afin de pouvoir traiter ce qui se passe dans le volume. On a parlé d'un milieu macroscopiquement neutre mais avec des interactions électromagnétiques à une échelle inférieure à la longueur de Debye. Les plasmas naturels comme les étoiles ou l'ionosphère sont confinés par la gravité mais à notre échelle les plasmas de laboratoire sont confinés dans une enceinte métallique. Les gradients présents dans le plasma forcent les particules à diffuser vers les parois à la masse. Ceci provoque un écart à la neutralité. Le plasma répond alors en écrantant cette perturbation. En quelques sorte, il se protège contre l'enceinte qui le confine en créant la gaine de charge d'espace.

La gaine électrostatique est la région où se produit l'essentiel de la chute de potentiel entre le plasma et les parois. Elle contient plus de charges positives que négatives et agit comme une

barrière électrostatique confinant les électrons dans le plasma. La figure 5.20 montre le profil du potentiel et du champ électrique dans un plasma RF entre deux électrodes confiné dans une enceinte à vide. On distingue deux zones : la zone du plasma où le potentiel est constant et les gaines où se produisent la chute du potentiel entre les électrodes et le plasma.

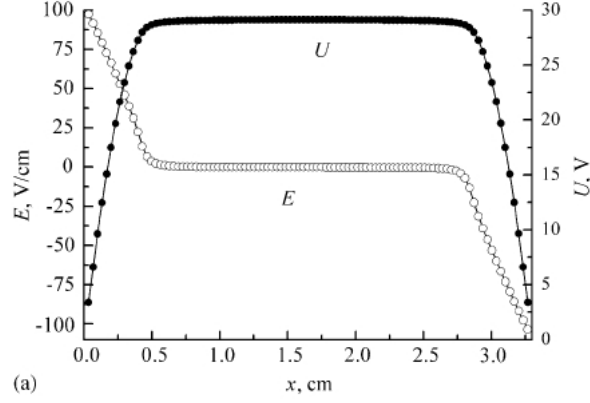


FIGURE 1.14: Profil du potentiel moyen U et du champ électrique moyen E dans une décharge RF d'oxygène entre les deux électrodes à $p = 13,3 \text{ Pa}$, $U_{RF} = 55 \text{ V}$ [Lisovskiy and Yegorenkov, 2006]

L'équilibre de la décharge ne peut être établi qu'au prix d'une contrainte sur la vitesse des ions à la lisière de la gaine. Ce critère permet de définir le flux de particules chargées sortant du plasma confiné par les gaines électrostatiques, ce critère est le critère de Bohm (cf Annexe 1) :

$$V_s \geq u_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}}$$

Ce critère signifie qu'il n'existe une zone de séparation de charge stable confinant un plasma électriquement neutre que si les ions ont au moins la vitesse de Bohm à l'entrée de cette gaine de charge d'espace.

1.5.2.4 Diffusion dans les plasmas :

Dans un plasma, le libre parcours moyen λ_m représente la distance parcourue par une molécule avant de subir une autre collision. Il est donné par :

$$\lambda_m = \frac{1}{n_n \sigma}$$

Avec :

- n_n est la densité de neutres par m^3 en considérant une distribution maxwelienne.
- σ est la section efficace des collisions élastiques.

Pour des particules de vitesse V , la fréquence de collision entre les neutres s'obtient en considérant une distribution de Maxwell-Boltzmann pour les vitesses :

$$\nu = n_n \sigma V$$

Pour décrire la diffusion des espèces dans un plasma, l'équation du mouvement en considérant un plasma isotherme dans le cas stationnaire s'écrit :

$$V = \pm \frac{e}{m\nu} E - \frac{k_B T}{m\nu} \frac{\nabla n}{n} = \mu E - D \frac{\nabla n}{n}$$

Avec μ la mobilité des espèces et D leur coefficient de diffusion reliés par la relation d'Einstein :

$$\mu = \frac{|q| D}{k_B T}$$

Le flux Γ_j de l'espèce j peut s'écrire :

$$\Gamma_j = nV_j = \mu_j n E - D_j \nabla n \quad (1)$$

La loi de Fick est un cas spécial où les espèces sont neutres et le champ électrique est nul ($E = 0$) ou lorsque les particules sont neutres ($\mu = 0$) :

$$\Gamma_j = -D_j \nabla n$$

La loi de Fick traduit le fait que la diffusion est un processus de marche aléatoire pour lequel le flux net de la région dense est dirigé vers la région moins dense pour établir un profil de densité homogène. Ainsi, le flux est proportionnel au gradient de densité. Le coefficient de diffusion est déterminée à partir de la formule suivante :

$$D = \frac{k_B T_g \lambda_m}{\langle V \rangle . m}$$

avec : $\langle V \rangle = \left(\frac{8k_B T_g}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$

Pour un plasma, la loi de Fick n'est pas nécessairement suivie car il peut y avoir des mouvements organisés dus aux ondes plasmas. En effet, en considérant le champ électrique dans l'équation (1), le flux de particules s'écrit (cf annexe 1) :

$$\Gamma = -D_a \nabla^2 n$$

où :

$$D_a = \frac{T_e}{T_i} D_i$$

Avec D_a le coefficient de diffusion ambipolaire qu'on peut assimiler au coefficient de diffusion d'une pseudo-particule diffusant à une vitesse intermédiaire entre celle qu'auraient les électrons seuls et celle qu'auraient les ions seuls. L'effet du champ électrique ambipolaire est donc d'accélérer la diffusion des ions. La diffusion est donc contrôlée par l'espèce la plus lente.

Le modèle de diffusion ambipolaire est une bonne approximation lorsque le libre parcours moyen des particules chargées est très petit devant les dimensions du réacteur (pressions plus élevées). Dans ce cas, la perte des électrons est efficacement ralentie par la diffusion. Lorsqu'au contraire,

le libre parcours moyen devient comparable (voir supérieur) aux dimensions du réacteur, alors les collisions électrons-neutres sont très peu efficaces pour piéger les électrons dans le plasma. Le confinement se fait alors de manière électrostatique par la gaine de charge d'espace.

Dans les réacteurs plasma à basse pression, on se trouve dans ce dernier cas où les électrons sont confinés par la gaine. Seuls les électrons les plus énergétiques arrivent à sortir du plasma. Ces électrons avec leur température plus élevée accomplissent l'essentiel des réactions chimiques dans la phase gaz. La figure 5.23 montre l'allure du profil de densité obtenu (le détail du calcul se trouve dans l'annexe 3) :

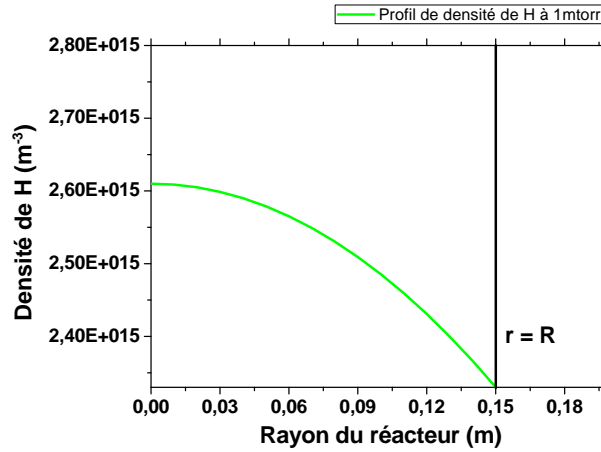


FIGURE 1.15: Profil de densité de H dans un réacteur plasma sphérique à 1 *mTorr*

On remarque que le gradient de densité pour les neutres est faible. Cette pente douce du profil de densité confirme l'aspect non collisionnel du plasma dominé par une diffusion très élevée aux parois.

1.5.2.5 Réacteurs plasma de dépôt de couches minces *a-C:H* :

Le dépôt des couches *a-C:H* peut s'effectuer à basse pression dans différents types de plasmas. Mises à part les considérations géométriques des réacteurs, c'est le couplage de la puissance électrique au plasma qui les différencie le plus. On cite ici deux types : les réacteurs plasma microonde à 2,45 *GHz* excité à la résonance cyclotronique électronique (*RCE*) et les réacteurs plasma radiofréquence (*RF*) à 13,56 *MHz*. La figure 1.16 montre des schémas de ces deux types de réacteurs. Les gaz précurseurs généralement utilisés sont le méthane ou l'acétylène.

Les réacteurs *RF* sont constitués de deux électrodes. Une tension radiofréquence est appliquée entre les deux électrodes pour produire le plasma. Le champ électrique alternatif (à 13,56 *MHz*) permet aux électrons présents de gagner suffisamment d'énergie pour ioniser des atomes. Les électrons ainsi libérés vont à leur tour participer à l'ionisation du gaz. Par effet d'avalanche, toute la chambre sera rempli avec un plasma dont la densité et la température dépendront de la puissance *RF* appliquée ainsi que de la pression du gaz. Le plasma est séparé des électrodes et des parois par des gaines. Le champ *RF* est couplé au plasma par les capacités de gaine et

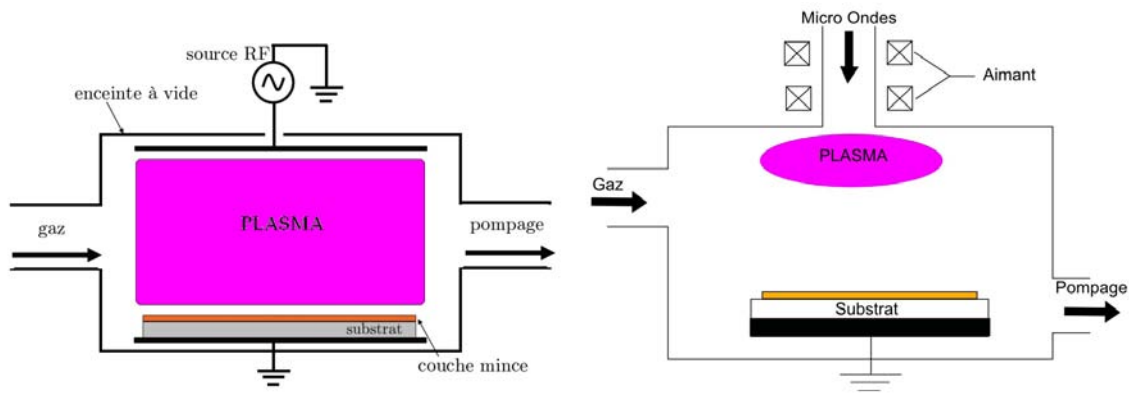


FIGURE 1.16: Schémas des réacteurs plasmas RF et RCE

ce sont ces gaines qui déterminent l'énergie des ions sur le substrat. L'énergie des ions peut également être contrôlée par la polarisation du porte-substrat via la boîte d'accord.

Dans les réacteurs *RCE*, la puissance électromagnétique injectée est sous forme de micro-ondes. Elle est transférée au gaz dans la zone *RCE* où la condition de couplage onde/particule est satisfaite. Ainsi est produit le plasma. Nous avons utilisé ce type de source dans notre étude. Nous la présenterons plus en détail dans le chapitre 2.

1.5.3 Interaction hydrogène / surface carbonée dans la croissance du diamant par plasma :

1.5.3.1 Introduction :

Il faut attendre la fin du *XVIII^{ème}* siècle pour connaître la composition chimique du diamant. En 1772, Lavoisier [Lavoisier, 1862] a montré que la combustion du diamant ne donne que du dioxyde de carbone démontrant ainsi que le diamant est exclusivement composé de carbone. Au cours des *XIX^{ème}* et *XX^{ème}* siècles, de nombreuses tentatives pour synthétiser le diamant ont été menées en essayant de reproduire les conditions de création du diamant naturel, à haute pression et haute température.

Ce ne fut qu'en 1953 que H. Liander et E. Lundblad [H. Liander] réunirent les conditions de température et de pression permettant la synthèse reproductible du diamant mais la paternité de cette synthèse fut attribuée en 1955 à F. P. Bundy et à ses collaborateurs de la General Electric [Bundy et al., 1955]. Ainsi, le diamant est devenu un matériau industriel, synthétisé à partir du carbone dissous dans des métaux en fusion (*Ni, Co, Fe...*) à des pressions supérieures à 5 *GPa* et à des températures supérieures à 1700 *K*. Aujourd'hui, sa production annuelle atteint plus de 100 Tonnes. Cependant, les diamants obtenus par synthèse *HPHT* (Haute Pression, Haute Température) sont de petite taille ($< 1 \text{ cm}^3$) et l'incorporation d'impuretés (azote, métaux) ainsi que leur morphologie sont mal contrôlés, ce qui limite toujours leur utilisation à l'industrie des abrasifs et des outils de coupe. Il semblait donc difficile d'envisager l'utilisation

de cette méthode pour l'obtention d'un matériau de qualité.

Depuis 1938, il est connu que le graphite est la phase la plus stable du carbone à pression atmosphérique et que l'énergie libre du carbone gazeux est bien supérieure à celle du diamant et du graphite [F. D. Rossini, 1938]. De cette constatation est née l'idée que la condensation d'atomes de carbone dispersés donnerait à la fois du graphite et du diamant. En 1954, W. G. Eversole (Union Carbide Corporation) [Eversole, 1962] synthétisa les premiers diamants par dépôt chimique en phase vapeur (en anglais *CVD* pour Chemical Vapor Deposition). Ceci allait à l'encontre du diagramme de phase du carbone. Il démontra que la décomposition thermique de certains hydrocarbures ou du monoxyde de carbone sur de la poudre de diamant chauffée entre 600 et 1600°C permettait la croissance de diamant. Cependant, cette synthèse était lente et accompagnée d'une production de graphite et de phases non-diamant. Il développa donc un protocole de synthèse cyclique composé de phases de décomposition du méthane à des pressions d'environ 0,25 Torr et à des températures entre 1000 et 1100°C et de phases de nettoyage, où les phases graphite était dissous dans l'hydrogène. **On utilisait déjà l'hydrogène pour éliminer les phases graphitiques.** Cette méthode de synthèse était considérée comme peu rentable car les vitesses de croissance étaient très faibles et le diamant formé est de mauvaise qualité.

En 1968, des équipes russes (B. V. Deryaguin et al. [Derjaguin et al., 1968]) et américaines (J. Angus et al. [Angus et al., 1968]) annoncèrent simultanément la croissance de diamant pur à haute vitesse, grâce à l'utilisation de l'hydrogène atomique. L'hydrogène avait pour rôle principal d'éliminer les phases non-diamant qui se co-déposent dans des conditions où le graphite est la forme la plus stable de carbone, mais aussi à saturer les liaisons pendantes des atomes de carbone du film en cours de croissance. Les radicaux méthyles quant à eux constituaient les briques élémentaires permettant la construction de la structure carbonée cristalline. Ils démontrèrent aussi la croissance de diamant par *CVD* sur des substrats non-diamant comme le cuivre, le silicium ou le tungstène. Dès lors, différents types de réacteurs dédiés à la croissance de films de diamant par *CVD* ont été développés, utilisant des filaments chauds (S. Matsumoto et al. [Matsumoto et al., 1982]) ou des plasmas (M. Kamo et al. [Kamo et al., 1983]) pour produire l'hydrogène atomique. Les vitesses de croissance et la qualité des films devinrent suffisantes pour entrevoir une production industrielle. Ces découvertes ont motivé depuis une quinzaine d'années une recherche intense au Japon, aux Etats-Unis et en Europe. Aujourd'hui, la synthèse de diamant par *CVD* permet de produire du diamant sous forme de film, ce qui constitue un avantage sur le diamant naturel, et permet d'exploiter les nombreuses propriétés extrêmes de ce semiconducteur en électronique.

1.5.3.2 Croissance du diamant :

Le dépôt se fait à basse pression et haute température (900K) en utilisant un mélange gazeux de méthane et d'hydrogène. L'identification du diamant est possible par spectroscopie Raman

en observant la raie à 1332 cm^{-1} clairement visible sur la figure 1.17. La présence d'autres raies indique la présence d'impuretés.

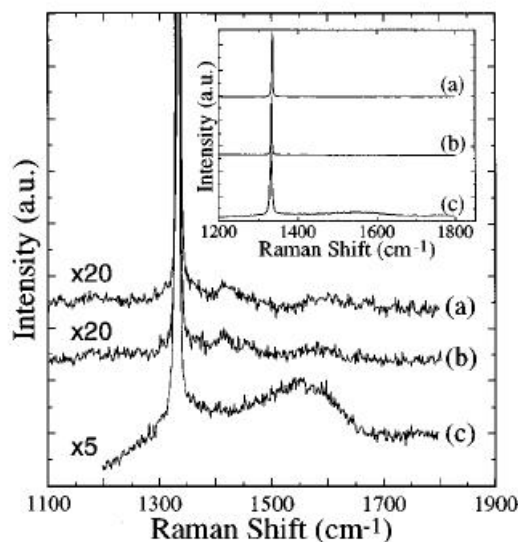


FIGURE 1.17: Spectre Raman d'une couche mince de diamant [Stallcup et al., 1995]

Dans le mélange gazeux H_2/CH_4 , les principales espèces réactives détectées près de la surface en croissance sont l'hydrogène atomique, le radical méthyle et l'acétylène. Le mécanisme simplifié de croissance qui émerge des différentes études met en jeu des réactions successives entre l'hydrogène atomique, les radicaux méthyles et la surface (cf figure 1.18).

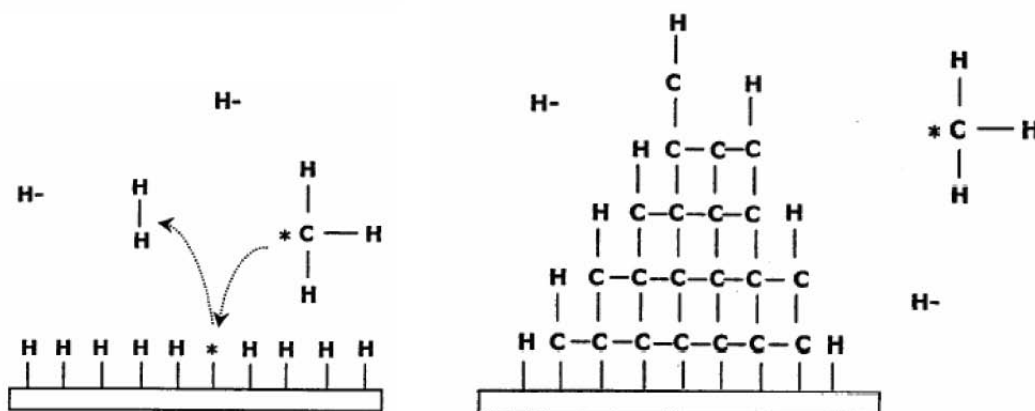


FIGURE 1.18: Schéma simplifié sur la croissance du diamant CVD

Au cours de la croissance, la surface de diamant est quasiment saturée en atomes d'hydrogène et le nombre de sites où les radicaux méthyles peuvent s'adsorber est très faible. Lorsqu'un atome d'hydrogène de la phase gazeuse recombine avec un atome d'hydrogène de la surface pour former H_2 , il crée un site réactif sur la surface. Ce dernier a une grande probabilité d'être neutralisé par un hydrogène atomique et de retourner à son état initial, mais il peut aussi arriver qu'un radical méthyle s'y recombine, ajoutant ainsi un groupement CH_3 sur la surface du cristal. L'hydrocarbure incorporé perd successivement ses atomes d'hydrogène par la recombinaison de l'hydrogène atomique à la surface.

Ainsi, le rôle de l'hydrogène atomique est multiple :

- il est l'espèce réactive majoritaire de la phase gazeuse et contrôle les réactions chimiques.
- il empêche la formation de graphite en saturant les liaisons entre les atomes de carbone de la surface.
- il crée des liaisons pendantes à la surface par recombinaison avec un hydrogène adsorbé.
- il élimine le graphite éventuellement formé en transformant les liaisons sp^2 en liaisons sp^3 du diamant [Biener et al., 1993].

Il faut cependant remarquer que cette description de la croissance du diamant par *CVD* est très simplifiée. Les mécanismes de croissance exacts dépendent de la chimie de la phase gazeuse, du réacteur (comment les espèces réactionnelles sont créées), du type de substrat (diamant, Si, SiC) et de son orientation cristallographique [Celii et al., 1988, Hamza et al., 1988, Hsu, 1988].

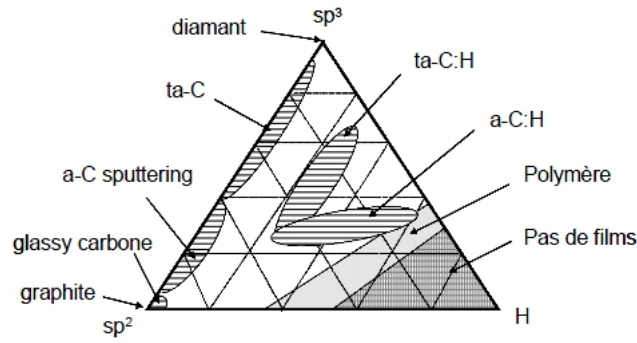
1.5.4 Carbone amorphe hydrogéné $a-C:H$:

Les couches minces $a-C:H$ sont caractérisées, au contraire de l'état cristallin par des atomes placés de façon plus irrégulière dans lesquels on ne peut donc construire aucun réseau à moyenne et grande distance. Sa structure, inaccessible par les rayons X ou par la diffraction électronique, est plus difficile à étudier. L'ordre n'y est qu'à l'échelle locale. Selon leur hybridation et la quantité d'hydrogène qu'elles contiennent, elles peuvent avoir des propriétés très différentes.

Hybridation du Carbone	Energie de liaison (eV)	Longueur de liaison C-C (Å)	Energie de liaison C-H (eV)
sp^3	3,78	1,54	4,34
sp^2	6,53	1,33	4,6
sp^1	8,6	1,20	5,63

TABLE 1.2: Energies de liaisons des les couches $a-C:H$

Le tableau 1.2 présente quelques caractéristiques concernant les liaisons chimiques pouvant entrer dans la composition de ces couches. Leur structure ainsi que leur composition peuvent être contrôlées par les conditions expérimentales de leur dépôt (pression, puissance, température du substrat, débit de gaz ..). Ainsi, on peut avoir des matériaux très différents comme ceux de type *DLC* (Diamond-like Carbon), d'autres de type *PLC* (Polymer-like Carbon) avec un fort taux d'hydrogène ou encore de type *GLC* pouvant contenir jusqu'à 70% de liaisons de carbone sp^2 . Les couches minces de carbone, sous l'appellation générique $a-C:H$, englobent en fait une grande variété de combinaisons. Leurs propriétés étant dues à la proportion des éléments qui les composent (carbone, hydrogène) et à leur structure (carbone hybridés sp_2 ou hybridés sp_3). Le rapport sp^3/sp^2 étant à son tour fortement dépendant du taux d'hydrogène contenu dans la couche. La figure 1.19 situe les couches $a-C:H$ dans un diagramme ternaire du carbone sp^2 - sp^3 - H .

FIGURE 1.19: diagramme ternaire du carbone sp^2 - sp^3 - H [Robertson, 2002]

1.5.5 Introduction aux procédés plasmas de dépôt des couches minces $a-C:H$:

Le dépôt des couches $a-C:H$ est un processus complexe et fait l'objet d'investigations nombreuses [Robertson, 2002, Selinger et al., 2003]. On ne fera que l'introduire à travers quelques travaux.

Le dépôt des couches $a-C:H$ peut s'effectuer à basse pression dans différents types de plasmas. On cite ici deux types : les réacteurs plasma microonde à 2,45 GHz excité à la résonance cyclotronique électronique (RCE) et les réacteurs plasma radiofréquence (RF) à 13,56 MHz . Les gaz précurseurs généralement utilisés sont le méthane ou l'acétylène. Une fois les gaz réactifs introduits dans le réacteur, la puissance injectée dans la source produit le plasma. Ceci entraîne une décomposition des molécules de gaz. Les espèces ainsi créées réagissent entre elles à l'interface plasma-surface pour donner des dépôts des différents matériaux.

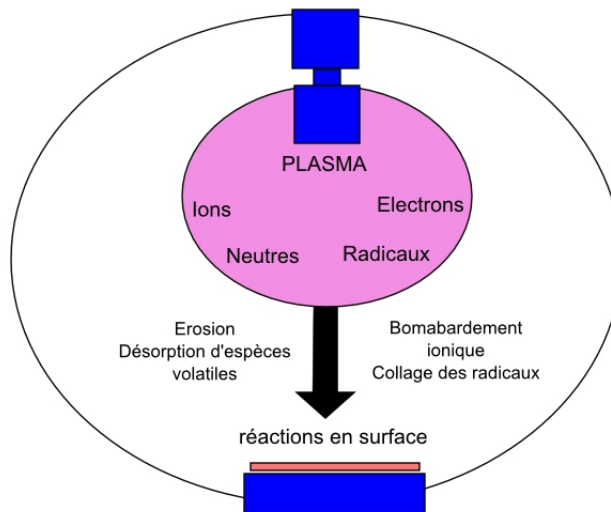


FIGURE 1.20: Schéma illustrant les mécanismes principaux intervenant au cours d'un dépôt

La figure 1.20 illustre les mécanismes principaux qui ont lieu au cours d'un dépôt. La décomposition des molécules précurseurs dans le plasma produit des espèces ioniques et radicalaires.

La pression étant basse, les réactions avec la surface dominent celles dans le volume. Par conséquent, les espèces créées dans le plasma diffusent vers la surface excepté les espèces négatives qui restent confinées plus longtemps dans le plasma. Considérons une espèce A du plasma (une molécule ou un radical) qui arrive sur une surface (parois, substrat). Différents scénarios sont alors possibles :

- Le collage : A se lie chimiquement avec au moins un atome de la surface (phénomène de chimisorption) et passe alors de l'état gazeux à l'état solide (réaction hétérogène). On note s la probabilité de collage. Dans ce cas, A contribue à la croissance du film sur la surface.
- La recombinaison : A se lie chimiquement à une espèce B liée à la surface pour former une molécule volatile AB qui retourne dans la phase gaz (réaction homogène).
- La rétrodiffusion : A rebondit sur la surface et retourne dans le plasma avec une énergie plus faible. Contrairement aux deux cas précédents, l'espèce A est toujours présente dans le plasma à la fin du scénario.

Dans le cas du dépôt à basse température assisté par plasma, on peut considérer que les probabilités de pertes aux parois des molécules stables sont nulles. Pour les radicaux, les probabilités de recombinaison et de collage dépendent de la nature du radical et de l'état de la surface. On peut distinguer deux types de sites sur la surface d'un film pendant le dépôt :

- les sites actifs : il s'agit des atomes de la surface ayant au moins une liaison non satisfaite ou un défaut de structure. Dans la plupart des cas, un radical qui arrive sur un site actif est chimisorbé.
- les sites hydrogénés : il s'agit des atomes d'hydrogène de la surface liés à un atome du film. Suivant le type de radical arrivant sur la surface, on peut avoir soit chimisorption du radical à la place de l'hydrogène, soit recombinaison de l'hydrogène avec le radical et création d'un site actif à la surface.

Les radicaux possédant plusieurs liaisons libres, ont une probabilité de collage élevée puisqu'ils peuvent être chimisorbés aussi bien sur les sites actifs que sur les sites hydrogénés. Pour ces radicaux, la probabilité de recombinaison est très faible et donc la probabilité de perte aux parois est égale à la probabilité de collage. Les radicaux possédant une seule liaison libre peuvent être chimisorbés uniquement sur des sites actifs. Lorsqu'ils arrivent sur la surface, ils sont d'abord physisorbés, puis différents processus entrent en compétition : la diffusion en surface du radical vers un site actif, la recombinaison du radical avec un autre radical ou l'extraction d'un hydrogène de la surface par le radical avec retour dans la phase gazeuse. Ces différents mécanismes sont fonction du radical considéré et de l'état de surface. La température de surface et le bombardement ionique, entre autres, jouent un rôle important sur ces différents mécanismes [Rhallabi and Catherine, 1991].

La figure 1.21 montre la composition chimique des plasmas de méthane et d'acétylène. Elle montre une composition très riche liée à une fragmentation très importante des précurseurs dans la décharge. Cela permet de donner une idée sur la complexité des réactions chimiques

dans les procédés plasma de dépôt.

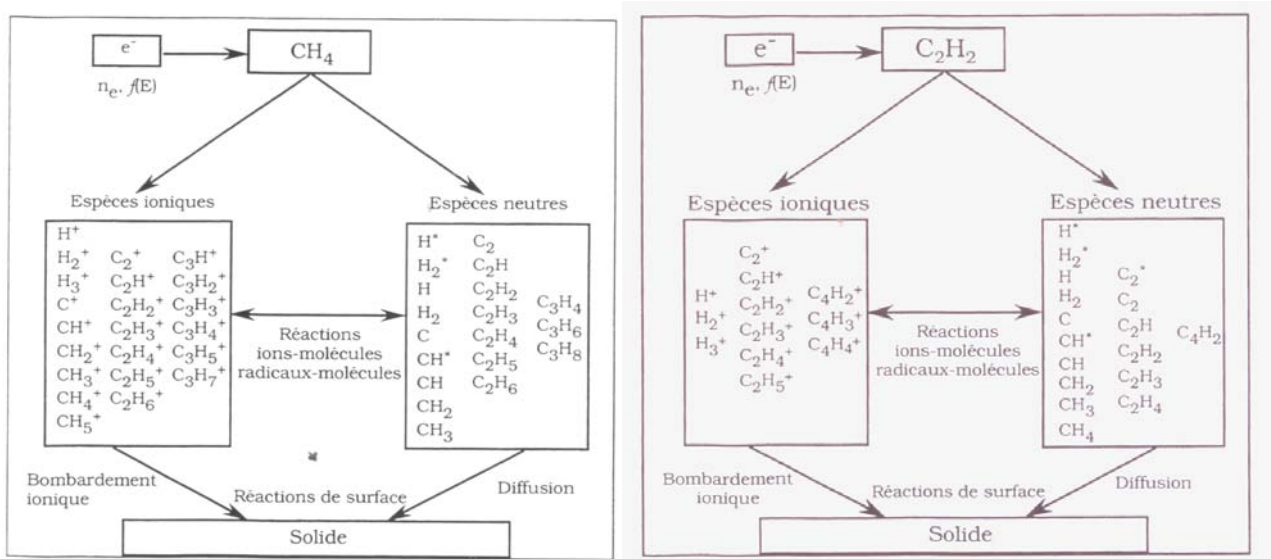


FIGURE 1.21: Schémas de la composition d'un plasma de méthane et d'acétylène (RCE - RF) [TURBAN et al., 1999]

Le dépôt dépend du coefficient de collage des espèces réactives à la surface du substrat. Dans le cas d'un plasma de méthane, le radical majoritaire CH_3 a un coefficient de collage intrinsèque très faible ($\beta \approx 10^{-4}$) [von Keudell et al., 2001]. Les ions CH_3^+ et CH_4^+ qui possèdent un coefficient de collage bien supérieur apportent une grande contribution au dépôt et créent des défauts - à la surface - qui sont autant de sites de chimisorption pour les radicaux incidents augmentant ainsi leur coefficient de collage et donc la vitesse de dépôt. Il en est de même pour l'interaction de l'hydrogène atomique avec le dépôt en cours de croissance qui fera l'objet de cette thèse, car elle permet de former des espèces volatiles qui quittent la surface, et libèrent des sites pouvant accueillir les radicaux.

La vitesse de dépôt est contrôlée par la compétition entre le dépôt et l'érosion [von Keudell and Jacob, 1996]. A faible température, l'interaction de H avec la surface permet de créer des liaisons pendantes pour l'adsorption des radicaux méthyles CH_3 favorisant la croissance du dépôt. A haute température, l'érosion du dépôt domine et réduit considérablement la vitesse de croissance du film $a-C:H$ [von Keudell and Jacob, 2004, Moller et al., 1995]. Cependant, le dépôt ne se limite pas au collage des radicaux ou des ions. Il fait intervenir également les interactions entre les radicaux adsorbés à la surface. Ces dernières contrôlent la structure de la couche formée.

1.5.6 Formation de poudres dans les procédés plasma de dépôt :

Pendant le dépôt des couches minces $a-C:H$, des poudres peuvent se former dans le volume du réacteur. Elles ont été observées en plasma RF comme en plasma RCE [Berndt et al., 2003,

Calafat et al., 2007]. Ces nanoparticules formées dans le volume de la décharge se déposent sur le film $a\text{-C:H}$ (matrice) en cours de croissance et forment une couche nanocomposite ayant à la fois les propriétés des poudres et de la matrice. L'inclusion de particules de taille nanométrique ou micrométrique dans des couches minces est devenue une branche importante de la recherche. Les applications de ce type de couches s'étendent de la microélectronique, aux cellules solaires en passant par les biotechnologies [Grill, 2003, Hauert, 2003, Oelhafen and Schuler, 2005, Matsuo et al., 2009, Polcar et al., 2009].

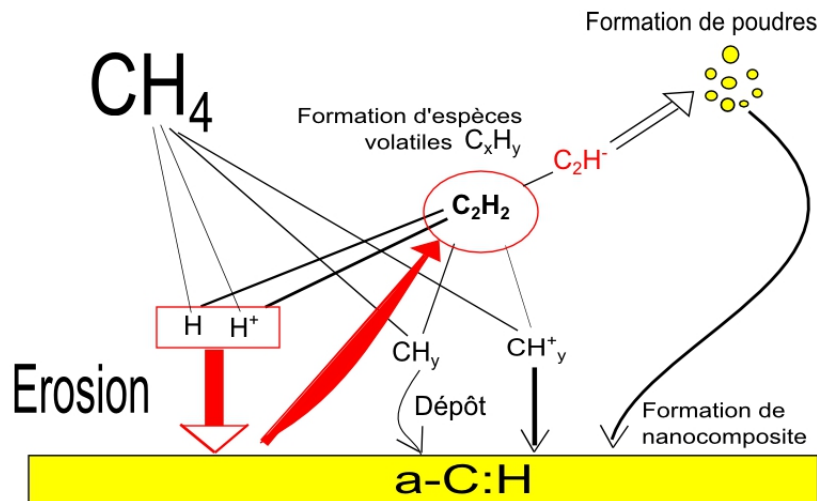


FIGURE 1.22: Schéma des réactions aux parois en plasma de méthane (CH_4)

Les mécanismes qui conduisent à leur formation sont bien connus en plasma *RF* [Berndt et al., 2003, Consoli, 2009, Deschenaux et al., 1999, Deschenaux, 2002]. En revanche, leur formation n'est pas encore élucidée dans les plasmas *RCE*.

La figure 1.22 résume dans un plasma *RCE* de méthane les interactions entre le plasma et le dépôt. La pression de travail étant basse, les interactions avec la surface dominant et gouvernent la physico-chimie dans ce type de décharge. En effet, l'interaction de H et H^+ avec le dépôt en cours de croissance produit des espèces volatiles C_xH_y . De retour dans le volume du réacteur, ces espèces peuvent être ionisées ou attacher des électrons. Ces derniers confinés dans le volume peuvent croître conduisant à la formation de poudres.

Une étude sur la formation de poudres à basse pression en plasma *RCE* a été menée au sein du laboratoire [Calafat, 2008]. L'observation de poudres dans ce type de décharge en plasma d'acétylène a été constatée quelles que soient les conditions expérimentales. Deux observations majeures ont été notées. La première est l'aspect inhomogène de la décharge et la deuxième est l'observation de particules incandescentes. La figure 1.23 présente une photographie prise au cours d'un plasma *RCE* d'acétylène. Elle montre des particules incandescentes visibles à l'oeil nu ayant des trajectoires elliptiques. Leurs trajectoires laissent penser à celles de particules chargées piégées dans un champ magnétique.

Il a été démontré que la formation de ces poudres a comme origine des ions négatives acétyléniques qui subiraient des recombinaisons en volume. Leur température élevée s'expliquerait

par les réactions chimiques se produisant à leur surface.



FIGURE 1.23: Particules incandescentes observées en plasma d'acétylène

Suite à ce travail, deux sujets de recherches simultanés ont été proposés. Le premier sujet a pour but l'étude du dépôt des couches $a-C:H$ et la transition vers le plasma poudreux en plasma RCE de méthane et le deuxième concerne l'érosion des couches $a-C:H$. La synthèse des deux sujets contribuera à améliorer la compréhension des plasmas réactifs et la formation de poudres. C'est dans ce contexte que l'étude de l'interaction de l'hydrogène avec des couches $a-C:H$ sera abordée dans ce travail.

1.5.7 Positionnement de ce travail :

Ce travail vise à établir le lien entre l'érosion du dépôt $a-C:H$ aux parois et la formation de poudres dans le volume en plasma RCE de méthane.

Nous aborderons ce travail par une étude expérimentale de l'érosion en post-décharge où sera étudiée l'interaction des atomes de H avec des couches $a-C:H$. L'érosion du film sera caractérisée quantitativement par des mesures d'épaisseur en fonction des paramètres puissance et température de surface et les produits d'érosion seront identifiés par spectrométrie de masse. Ensuite, sera présentée une étude complémentaire sur l'érosion des couches $a-C:H$ par les atomes et les ions hydrogène en plasma de H_2 . Dans cette étude, le rôle des ions sera discuté et un schéma sur la formation de l'acétylène sera proposé. Puis, une caractérisation électrique de la décharge de H_2 avec des parois métalliques et des parois carbonées sera présentée afin d'élucider l'influence des produits d'érosion sur les paramètres électriques de la décharge. L'interaction de l'hydrogène avec le dépôt $a-C:H$ sera ensuite abordée en plasma de méthane où la compétition érosion/dépôt contrôle la formation de poudres. Enfin, la comparaison entre un plasma de CH_4

et celui de H_2 avec des parois carbonées permettra d'établir le lien entre l'érosion du dépôt $a-C:H$ aux parois et la formation de poudres dans le volume en plasma de CH_4 .

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux & outils de diagnostics

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux et des différents diagnostics d'analyse du plasma et du matériau utilisés tout au long de ce travail. Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés dans ce travail, un réacteur de post-décharge en flux et un réacteur à basse pression. Des techniques de caractérisation du plasma et du matériau ont été mises en oeuvre afin de décrire les interactions gaz/surface. La spectrométrie de masse et la sonde de Langmuir nous ont permis de suivre les évolutions des différentes espèces issues de l'érosion du dépôt $a\text{-C:H}$ et la caractérisation électrique de la décharge respectivement. La spectroscopie infrarouge (*FTIR*) et l'ellipsométrie spectroscopique nous ont servis dans la caractérisation de la structure chimique des dépôts. Enfin, les mesures d'épaisseurs réalisées à l'aide du profilomètre mécanique nous ont permis de caractériser quantitativement l'érosion des couches $a\text{-C:H}$.

2.1 Dispositif expérimental :

2.1.1 Introduction :

Le dispositif de post-décharge en flux que nous avons utilisé nous a permis de caractériser l'érosion chimique des couches $a\text{-C:H}$ par l'hydrogène atomique en post-décharge de $\text{Ar} - \text{H}_2$ à 2 Torr . On a également pu réaliser des mesures de densité de H proche de la surface en utilisant la *TALIF* (Two-photon Absorption Laser Induced-Fluorescence). L'érosion des couches $a\text{-C:H}$ en plasma de H_2 a été étudiée dans le réacteur à basse pression et les couches $a\text{-C:H}$ que nous avons utilisées ont été déposées en plasma multipolaire excité à la résonance cyclotronique électronique répartie (PMM-RCER) de méthane.

En résumé, les deux dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés dans ce travail sont :

1. un dispositif à basse pression où le plasma est généré par une source dipolaire excité à la résonance cyclotronique électronique (*DipRCE*) où l'érosion de films $a\text{-C:H}$ a été étudiée en plasma de H_2 .

2. un dispositif de post-décharge en flux (PostDFPS) dans lequel l'érosion de films $a\text{-C:H}$ par un flux d'atomes H a été caractérisée.

2.1.2 Réacteur *DipRCE* :

La figure 2.1 montre une photographie du réacteur *DipRCE*. Ce type de source présente la particularité de fonctionner à très basse pression, autour du $mTorr$ [Tran, 2006]. Le réacteur est composé de deux parties principales : l'enceinte et la source dipolaire.

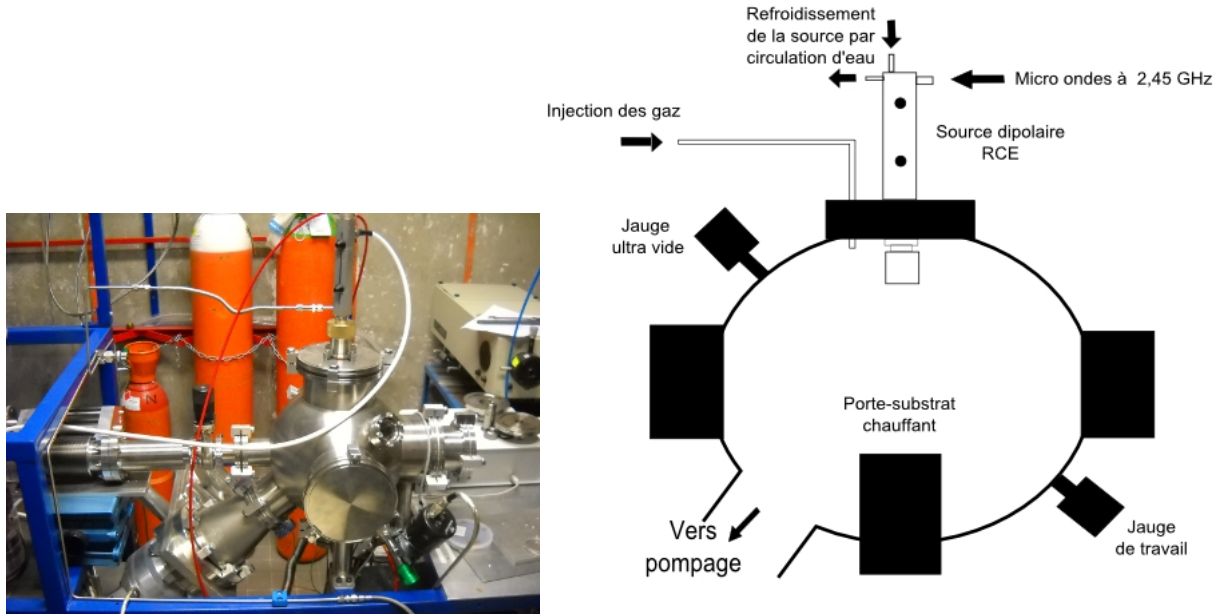


FIGURE 2.1: Photographie et schéma du réacteur DipRCE

2.1.2.1 Enceinte de travail :

L'enceinte est une chambre sphérique en acier inoxydable d'un rayon de 15 cm et d'un volume de 21 l . Elle contient 11 brides cylindriques au total. L'enceinte est équipée d'un porte-substrat chauffant et régulé en température (jusqu'à 250°C). La bride supérieure du réacteur a été adaptée pour recevoir la source dipolaire microonde et le tube d'injection des gaz (cf figure 2.1). Ces derniers sont contrôlés par des débitmètres massiques *Brooks*. Le système de pompage est constitué de deux pompes : une pompe primaire à palettes à deux étages (*Edwards*) avec une vitesse de pompage de $30\text{ m}^3/\text{h}$ et une pompe secondaire turbo moléculaire (*Adixen ATP400*). Ce système permet d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-6} mbar . La pompe turbomoléculaire est isolée de l'enceinte par une vanne tiroir (cf figure 2.1). La pression à vide dans l'enceinte est mesurée par la jauge ultra-vide à cathode froide ADIXEN ($1000 - 10^{-8}\text{ mbar}$). En présence du plasma, la pression est mesurée par la jauge de travail *MKS* (100 mTorr).

2.1.2.2 Source dipolaire :

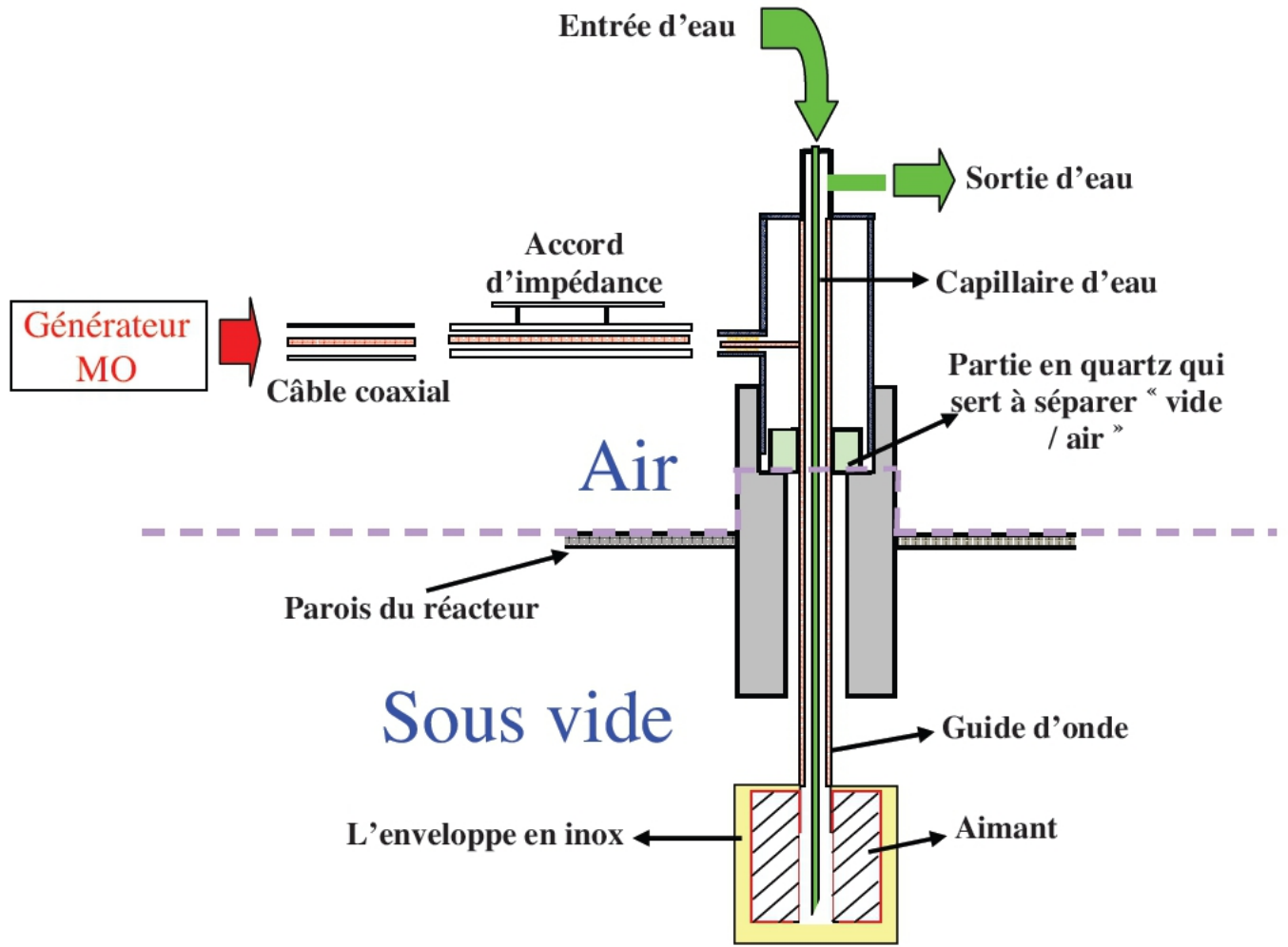


FIGURE 2.2: Schéma de la source RCE utilisé dans cette étude [DAO, 2007]

La source dipolaire est constituée de deux parties principales : un aimant permanent présentant une symétrie azimutale autour de son axe d'aimantation, et un applicateur micro-onde constitué d'une ligne coaxiale ouverte sur la face arrière de l'aimant prolongeant l'axe d'aimantation. Dans la structure présentée sur la figure 2.2, l'âme de la ligne coaxiale se loge dans le trou de l'aimant cylindrique. Elle est alimentée par un générateur micro-onde SAIREM qui peut délivrer jusqu'à 300 W et est refroidie par une circulation d'eau. Les dimensions de l'aimant cylindrique (Sm_2Co_{17}) sont 30 mm de hauteur et 20 mm de rayon.

Les puissances transmise et réfléchie sont affichées en face avant du générateur. La puissance réfléchie peut être réglée à l'aide d'un système d'accord intégré à la source. Elle n'excède pas 8% et est généralement égale à 2% de la puissance incidente. A la fréquence micro-onde $f_0 = 2,45$ GHz, l'intensité de champ magnétique B_0 requise pour obtenir la condition de couplage RCE est 875 gauss (cf figure 2.3). Les lignes de champ convergent aux pôles et relient les deux pôles opposés du dipôle magnétique constitué par l'aimant. Le plasma est produit par les électrons accélérés dans la zone de couplage RCE par le champ électrique micro-onde. Ces électrons rapides oscillent entre les deux points miroir en regard des deux pôles opposés de l'aimant,

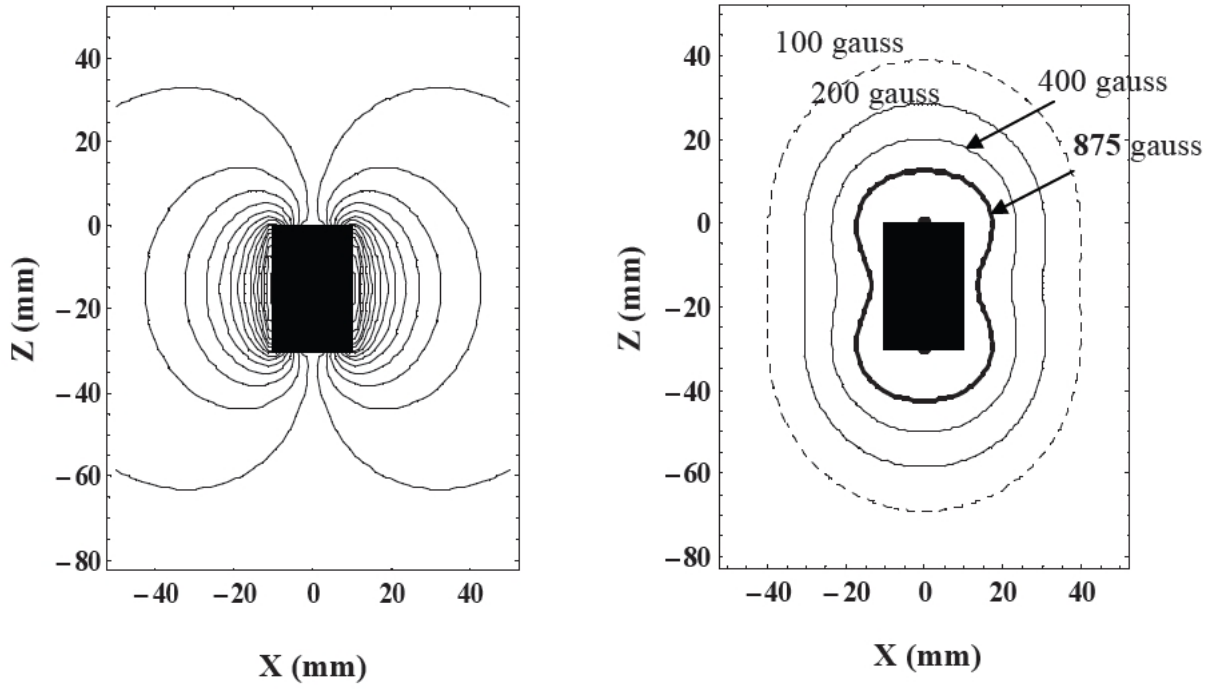


FIGURE 2.3: Structure des lignes de champs près de l'aimant et l'iso du champ magnétique 875 Gauss où se produit la résonance. [Tran, 2006]

et subissent une dérive azimuthale (dérive magnétique) autour de l'aimant agissant comme une structure magnétron tridimensionnelle. Le plasma, produit par les collisions inélastiques de ces électrons le long de leur itinéraire, diffuse ensuite en s'éloignant des aimants. Une photographie de la source pendant un plasma d'argon est représentée sur la figure 2.4. On remarque une émission plus intense autour de l'aimant correspondant aux zones où le champ magnétique est intense.

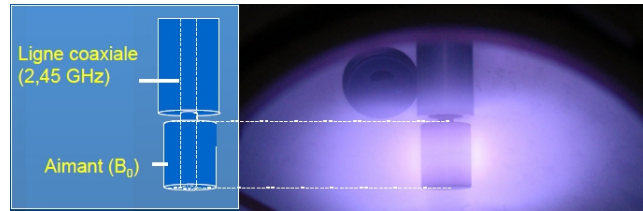


FIGURE 2.4: Photographie de la source dipolaire RCE pendant un plasma d'argon à 100 W - 1,5 mTorr [Tran, 2006]

2.1.3 Réacteur PostDFPS :

La figure 2.5 montre un schéma du dispositif de post-décharge en flux. Le plasma est généré en amont dans une cavité Surfatron. Cette cavité entoure un tube en quartz de 5 mm de diamètre et 20 cm de long. Les espèces à longue durée de vie créées dans le plasma comme les neutres sont soufflées vers une chambre de post-décharge cylindrique en Pyrex. Le mélange de gaz utilisé est l'argon avec 2% de H_2 , l'argon conduisant à un taux de dissociation élevé de H_2 . Ce

réacteur est équipé d'un porte-substrat chauffant situé dans la chambre cylindrique où a lieu la post-décharge comme le montre le schéma de la figure 2.5. Le réacteur est composé de deux parties principales : l'enceinte et la source plasma.

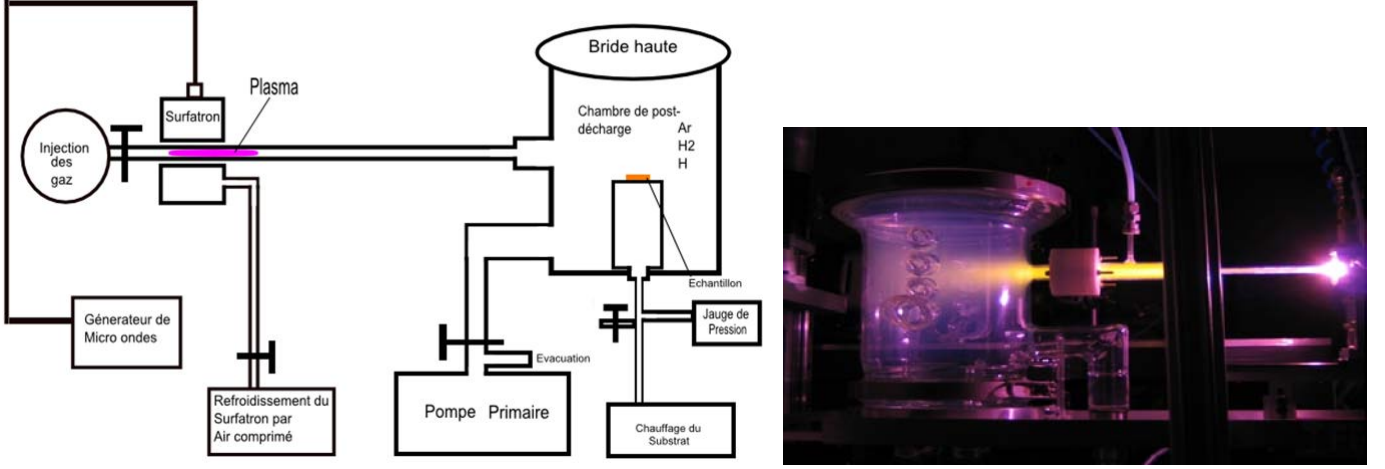


FIGURE 2.5: Schéma et photographie du réacteur PostDFPS

2.1.3.1 Enceinte de travail :

La figure 2.5 montre qu'un presse étoupe d'un diamètre intérieur de 14 mm et long de 21 mm permet d'abouter l'injecteur et l'enceinte de travail par l'intermédiaire d'un tube en Pyrex de 40 mm de long et 15 mm de diamètre interne. L'enceinte en Pyrex de 160 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur est de forme cylindrique. Les orifices d'injection de la post-décharge et de pompage sont latéraux et situés respectivement aux côtés $h = 195\text{ mm}$ et 110 mm . Le sommet de l'enceinte est un hublot amovible qui permet d'installer des échantillons sur le porte-substrat chauffant contrôlé en température ($30 - 150^\circ\text{C}$). Le vide est obtenu par l'intermédiaire d'un pompage primaire à palette à 2 étages (Edwards) avec une vitesse de pompage de $30\text{ m}^3/\text{h}$. La pression dans l'enceinte est régulée par une vanne qui modifie le diamètre de l'orifice de pompage. La pression est mesurée par une jauge de pression *MKS* de type Baratron (100 Torr).

2.1.3.2 Source plasma :

Le plasma est obtenu à partir d'un générateur micro-ondes Sairem alimentant une cavité surfatron (cf figure 2.6) et travaillant à la fréquence de $2,4\text{ GHz}$ pour une puissance délivrée ajustable comprise entre 10 et 300 W . La cavité surfatron est formée de deux tubes métalliques coaxiaux gainant le tube à décharge en quartz et clos par deux disques troués formant un système de piston à l'extrémité amont (selon le sens du flux de gaz) et le plan de court-circuit à l'extrémité aval. L'énergie micro-onde est transmise perpendiculairement à la cavité par une

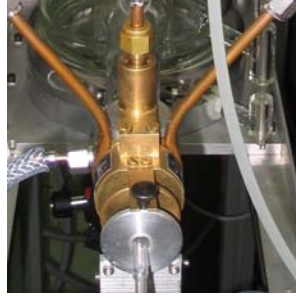


FIGURE 2.6: Photographie de la cavité surfatron

antenne coaxiale. Le cylindre métallique interne est légèrement plus court (de 2 mm) que le cylindre externe, formant un interstice de lancement annulaire (gap), qui permet à l'énergie micro-onde d'atteindre le gaz à travers la paroi diélectrique du tube à décharge. Le champ électrique généré est maximal à la surface interne du tube à décharge et décroît radialement vers le centre du tube, permettant la génération du plasma. La zone comprise entre le tube à décharge et le plasma constitue une structure de guide d'onde et il y a propagation d'une onde électromagnétique de surface en aval de la zone de gap, liée à l'entraînement du plasma par l'écoulement de gaz. Lorsque la fréquence de collision effective électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement (ν_c) est faible devant la fréquence angulaire ω de l'onde appliquée ($\frac{\nu_c}{\omega} \ll 1$), la fonction de distribution énergétique des électrons se rapproche d'une maxwellienne et le plasma va pouvoir s'étendre spatialement tant que la densité électronique reste supérieure à la valeur seuil, n_e^{min} , telle que :

$$n_e^{min}(m^{-3}) = 1,2 \cdot 10^{10} \cdot f^2 \cdot (1 + \varepsilon_\omega)$$

Avec :

- $f = \frac{\omega}{2\pi}$ est la fréquence exprimée en MHz .
- ε_ω est la permittivité relative du matériau du tube à décharge.

Dans le montage expérimental utilisé, le tube à décharge est de 5 mm de diamètre interne, conduisant à une densité électronique critique minimum de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{17} m^{-3}$ [Moisan and Zakrzewski, 1987]. Dans la zone du gap, la température du plasma (de l'ordre de $1200 - 1500K$), se rapproche de la température de fusion du quartz ($1923K$). Pour éviter toute surchauffe, la surface du tube à décharge est balayée en continu par un flux d'air comprimé.

2.2 Outils de diagnostic du plasma :

Deux diagnostics ont été utilisés pour caractériser le plasma. On expliquera le principe de fonctionnement ainsi que le protocole d'utilisation.

- La spectrométrie de masse.
- La sonde de Langmuir.

2.2.1 Spectrométrie de masse :

2.2.1.1 Introduction :

La spectrométrie de masse est une technique qui permet une identification des espèces neutres et ioniques présentes dans la décharge. Nous avons donc utilisé ce diagnostic de la phase gazeuse pour l'étude de l'érosion des couches minces $a\text{-C:H}$. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la détection des produits d'érosion C_xH_y . Pour l'analyse de ces espèces, nous avons utilisé la méthode du potentiel d'apparition près du seuil.

2.2.1.2 Principe :

La spectrométrie de masse est un diagnostic très répandu que ce soit dans les laboratoires de recherche ou sur une chaîne de fabrication dans l'industrie. Elle est en effet utilisée pour la détection de fuites, l'analyse de la pureté des gaz ainsi que pour l'analyse des plasmas. Ce diagnostic permet en effet d'analyser les espèces de la décharge en les triant en fonction de leur masse et de leur charge. Dans notre cas, l'appareil comporte également un analyseur en énergie qui permet de déterminer la distribution en énergie des ions présents dans le plasma.

2.2.1.3 Dispositif expérimental :

Dans la configuration utilisée, la tête du spectromètre de masse est positionnée sur une bride latérale du réacteur et isolée de ce dernier par une vanne. Le spectromètre de masse utilisé au sein du laboratoire est un *Hiden EQP* (0 – 300 *u.m.a*). Le vide limite atteint dans le spectromètre avant chaque analyse est de l'ordre de 10^{-8} *mbar*. Les espèces neutres et ioniques sont extraites du plasma par un orifice de 100 μm de diamètre lorsque la pression de travail est de 1 *mTorr* (fonctionnant à la *RCE*) et d'un orifice de 30 μm de diamètre à 0,6 *Torr* (post-décharge). Le dispositif représenté sur la figure 2.7 est composé de cinq principaux éléments : une chambre d'ionisation, un filtre en énergie, un triple quadrupole de masse, un détecteur et un système de pompage.

La chambre d'ionisation

Pour l'analyse des neutres, il est nécessaire, d'une part, de repousser les ions positifs qui proviennent du plasma, et, d'autre part, les neutres avant qu'ils ne pénètrent dans le quadrupole de masse. Un système de lentilles électrostatiques, disposé dans la chambre d'ionisation permet de focaliser ou de défléchir les particules émises par le plasma. L'application d'un potentiel à l'ensemble de la chambre d'ionisation de valeur nettement supérieure à celle du potentiel plasma permet de repousser les ions issus du plasma. Le signal ainsi détecté peut être de manière sûre associé aux neutres ionisés dans la source d'ionisation.

L'ionisation est réalisée grâce à un faisceau d'électrons produit par effet thermoélectrique à partir d'un filament en iridium thioré. La température du filament peut atteindre jusqu'à 1200K.

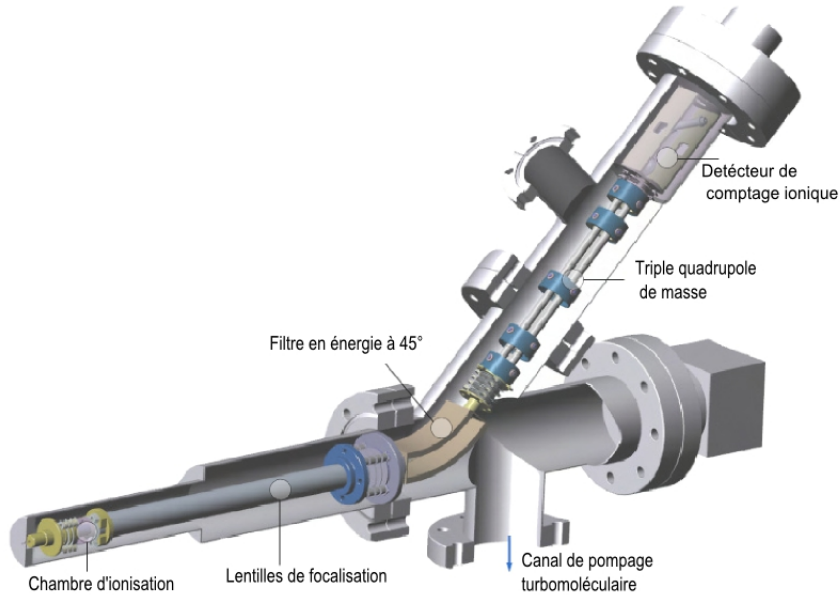


FIGURE 2.7: Schéma du dispositif de spectrométrie de masse

L'énergie cinétique des électrons peut varier de 0 à 100 eV et le courant d'émission peut être compris entre 0,1 et 2 mA. Cette possibilité de faire varier l'énergie cinétique des électrons est à la base de la technique des potentiels d'apparition. L'étude des neutres a été effectuée en fixant l'énergie cinétique des électrons à 20 eV, le courant d'émission à 0,2 mA et le temps d'exposition du détecteur à 100 ms. Ces conditions d'acquisition ont été choisies afin de limiter le nombre d'ions résultants de la fragmentation des molécules hydrocarbonées, et faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux. Les ions ainsi créés sont extraits de la chambre d'ionisation à l'aide d'une électrode d'extraction afin d'y être analysés dans le filtre de masse quadrupolaire.

Le filtre en énergie

Le quadrupole de masse est précédé par un filtre en énergie de type analyseur à miroir cylindrique (CMA). Les ions pénétrant dans le filtre en énergie par la fente d'entrée F_1 sont déviés sous l'effet d'un champ électrique créé en appliquant une différence de potentiel U_p entre l'électrode externe et interne (cf figure 2.8). L'angle de déviation des ions dépend de leur charge, de leur énergie cinétique et de la différence de potentiel entre les deux électrodes. Le filtre utilise un mode d'analyse à énergie d'entrée constante, c'est à dire U_p fixe.

L'énergie cinétique Ec_1 des ions à l'entrée de l'analyseur, en F_1 , est donnée par la relation suivante :

$$Ec_1 = \frac{K \cdot e \cdot U_p}{\ln \frac{b}{a}}$$

Avec :

- e : la charge élémentaire de l'ion.
- K : une constante qui dépend de l'angle d'entrée des ions dans l'analyseur.

- U_p : la différence de potentiel entre les électrodes externes et internes.
- a, b : le diamètre des électrodes externes et internes, respectivement.

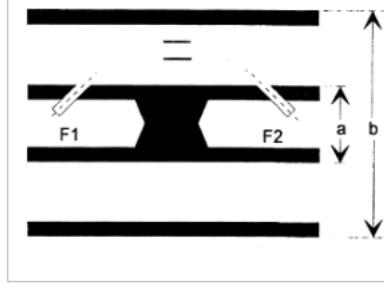


FIGURE 2.8: Schéma du principe du filtre en énergie de type analyseur à miroir cylindrique

L'application d'un potentiel V_e à l'analyseur permet de faire varier l'énergie cinétique des ions. Leur énergie, Ec_2 , à la sortie de l'analyseur, en F_2 , s'écrit :

$$Ec_2 = \frac{K.e.U_p}{\ln \frac{b}{a}} + eV_e$$

Ainsi, en travaillant à U_p constant et en faisant varier V_e , seuls les ions ayant une énergie voulue traversent l'analyseur et atteignent la fente de sortie F_2 de l'analyseur. Les ions sont ensuite analysés par le quadropole de masse.

Le filtre quadropolaire

Le modèle *EQP* comporte un triple filtre quadropolaire, chacun est constitué de quatre barreaux cylindriques en molybdène de 200 mm de longueur et de 8 mm de diamètre (figure 2.9). Ces électrodes, disposées symétriquement par rapport à l'axe z , sont distantes d'une valeur de $2r_o$, les unes des autres. La tension entre chaque paire d'électrodes opposées est égale à $U + V\cos(\omega t)$. Elle est obtenue en combinant une tension continue U avec une tension alternative $V\cos(\omega t)$. Les ions pénétrant dans le filtre de masse, dans la direction de l'axe z , oscillent dans les directions des axes x et y sous l'effet d'un champ électrique quadropolaire produit par les quatre barreaux cylindriques. Les trajectoires des ions sont décrites par les équations différentielles linéaires du second ordre et font intervenir les paramètres rappelés ci-dessous :

$$a = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2} \text{ et } q = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2}$$

Avec :

- e, m : la charge élémentaire et la masse de l'ion, respectivement.
- U, V : les amplitudes de la tension continue et alternative respectivement.
- r_o : la demi-distance entre deux électrodes.
- ω : la fréquence angulaire du champ radiofréquence.

Le spectre de masse est obtenu en faisant varier les potentiels U et V , tout en maintenant les paramètres ω et U/V constants. Le rapport U/V définit l'échelle de masse qui peut varier de 1 à 300 *u.m.a.* (unité de masse atomique). Ainsi, pour une valeur donnée de ω, r_o, U et V , la masse spécifique (m/e) de l'ion détermine si la trajectoire de l'ion est stable ou instable, c'est à

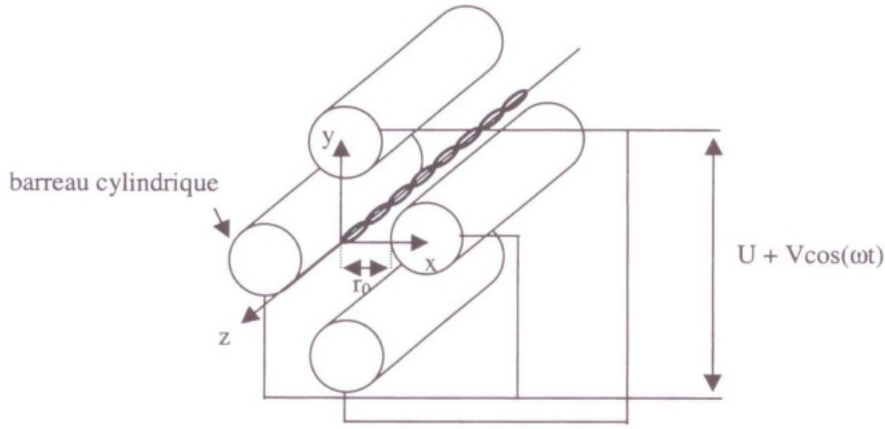


FIGURE 2.9: Vue en section du filtre quadrupolaire

dire si l'ion est transmis ou non par le filtre quadrupolaire. Une oscillation est dite stable si son amplitude n'excède pas la valeur r_o et elle est dite instable si son amplitude augmente jusqu'à ce que l'ion heurte les électrodes cylindriques et se décharge.

A la sortie du filtre quadrupolaire, les ions sont déviés par des déflecteurs électrostatiques vers le détecteur.

Le détecteur

Le détecteur est constitué d'un multiplicateur d'électrons secondaires (*SEM*) à dynodes qui amplifie le courant ionique. Le détecteur présente une dynamique de signal importante puisqu'il permet un taux de comptage jusqu'à $5 \cdot 10^{10} \text{ cps.s}^{-1}$. Un autre avantage de ce système est un temps de réponse rapide. Cependant, les inconvénients majeurs de ce détecteur sont d'une part une sensibilité qui évolue en fonction de l'état de surface des dynodes, et d'autre part, une diminution de l'efficacité de conversion du courant ionique en courant électronique en fonction de la masse.

Le système de pompage

Le spectromètre de masse possède son propre système de pompage. Ce système permet d'atteindre un vide de quelques 10^{-8} mbar .

2.2.1.4 Procédure de mesure :

La détection et la détermination de la concentration des radicaux dans un plasma sont basées sur le principe dit du seuil d'apparition. La technique du potentiel d'apparition a été employée par plusieurs auteurs pour identifier les radicaux CF , CF_2 et CF_3 dans les plasmas de fluorocarbones tels que CF_4 [NAKANO and SUGAI, 1992, Schmidt et al., 1998] ou encore les radicaux tels que C_2H , C_3 and C_3H dans les plasmas d'hydrocarbures tel que C_2H_2 [Benedikt et al., 2005]. Cette technique est également employée pour déterminer les énergies de liaison dans les clusters de molécules organiques complexes [Braun et al., 2000]. Cette technique repose sur le fait que le potentiel d'ionisation d'une espèce ionique à partir d'une espèce neutre est

différent pour chaque molécule-mère considérée. La technique utilise ainsi l'ionisation sélective des radicaux, à savoir la différence de 2 à 5 eV qui existe entre les seuils d'ionisation directe du radical considéré (E_i) et le seuil d'ionisation dissociative des autres molécules parentes (E_{dis}). Le principe consiste donc à faire varier l'énergie du faisceau électronique pour un radical produit dans le plasma. Pour une énergie des électrons E , telle que $E_i < E < E_a$, le signal mesuré est seulement dû à l'ionisation directe du radical que nous voulons identifier.

Cette méthode a été utilisée dans notre cas pour l'identification des espèces C_xH_y issues de l'érosion du dépôt $a-C:H$ en post-décharge et en plasma de H_2 . Pour mieux comprendre la méthode du potentiel d'apparition près du seuil, nous l'utiliserons pour identifier le radical CH_3 dans une décharge de CH_4 .

Si une molécule de CH_4 est bombardée par un faisceau d'électrons d'énergie E , elle sera dissociée et ionisée pour former l'ion CH_3^+ si cette énergie est supérieure au seuil d'ionisation dissociative de la molécule de CH_4 . De même, les radicaux CH_3 provenant du plasma peuvent être ionisés si l'énergie du faisceau électronique est supérieure ou égale au seuil d'ionisation directe du radical CH_3 . Comme évoqué précédemment, ces deux processus possèdent des seuils d'ionisation différents, le seuil du processus d'ionisation dissociative E_{dis} étant plus élevé que celui du processus d'ionisation directe E_i de l'espèce CH_3 . Ainsi, si l'énergie E du faisceau électronique est choisie telle que $E < E_{dis}$, il est possible d'ioniser seulement les radicaux CH_3 du plasma. Pour $E > E_{dis}$, la contribution de l'ionisation dissociative de la molécule CH_4 s'ajoute à celle des radicaux CH_3 et devient très rapidement prépondérante comme le montre la figure 2.10. Ceci est facilement reconnaissable en raison de la forme caractéristique de la courbe lorsqu'elle est tracée en échelle log. En suivant cette procédure, on peut distinguer les molécules mère des fragments.

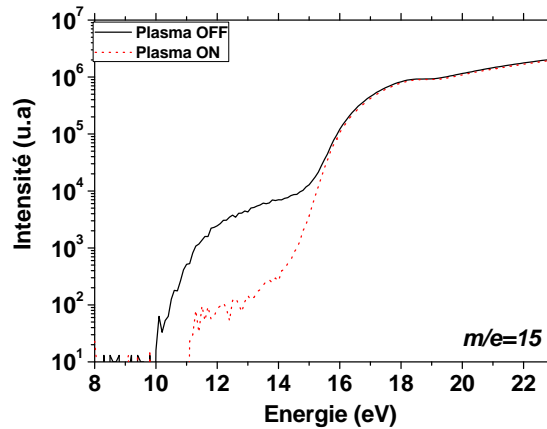


FIGURE 2.10: Spectres avec et sans plasma de l'espèce $\frac{m}{e} = 15$ en fonction de l'énergie pendant un plasma de CH_4 à 100 W 20 sccm 1 mTorr

La figure 2.10 présente un exemple de détection des radicaux CH_3 dans un plasma de méthane (CH_4). Les deux courbes ont été respectivement obtenues en plasma éteint (plasma OFF) et en plasma allumé (plasma ON). Dans le premier cas, seule la molécule CH_4 est présente dans

le réacteur. La détection de l'ion provient donc de l'ionisation dissociative du gaz CH_4 suivant la réaction suivante :



Pour une énergie $E < E_{dis}$, on détecte des ions CH_3^+ provenant de l'ionisation de CH_3 produit par la pyrolyse des molécules de CH_4 sur le filament chaud de la chambre d'ionisation. Nous pouvons aussi proposer que cet épaulement observé en plasma OFF provient de l'ionisation directe d'un radical CH_3 créé à partir de la réaction précédente dans la chambre d'ionisation. Cette hypothèse est en accord avec la faible valeur du seuil déterminée à partir du spectre (10 eV). En effet, il faudrait soustraire au spectre la contribution due à l'ionisation directe des espèces CH_3 , ce qui aurait pour effet d'augmenter le seuil d'ionisation dissociative de la molécule CH_4 . Pour une énergie $E > E_{dis}$, on détecte des ions CH_3^+ provenant de l'ionisation dissociative de la molécule CH_4 .

Le signal obtenu en plasma de CH_4 (plasma ON) présente un signal d'une amplitude plus élevée que le précédent entre 10 et 14 eV. On observe un épaulement sur le spectre qui correspond à l'ionisation directe de l'espèce radicalaire CH_3 du plasma suivant le processus électronique suivant :



Nous remarquons que les seuils déterminés à partir des spectres sont en assez bon accord avec ceux présentés dans la littérature. Nous verrons par la suite l'efficacité de cette méthode pour l'identification des produits d'érosion en post-décharge et en plasma de H_2 . Néanmoins, l'identification s'avère plus délicate lorsque les seuils des réactions étudiées ne sont pas toujours disponibles dans la littérature comme c'est le cas de certaines molécules de type $C_xD_yH_z$.

2.2.2 Sonde de Langmuir :

2.2.2.1 Introduction :

La sonde électrostatique, ou sonde de Langmuir, est le diagnostic le plus utilisé pour la détermination des caractéristiques électriques du plasma. C'est en 1924 que fut mise au point cette technique par Irving Langmuir [Langmuir, 1961]. Les sondes sont maintenant couramment employées pour caractériser électriquement les nouvelles configurations de réacteurs en plasma d'argon [Popov et al., 2004, Brussaard et al., 1998, Laux et al., 1989]. Les mesures en plasma réactif restent délicates du fait du caractère polymérisant des gaz étudiés [Awakowicz et al., 1998].

2.2.2.2 Principe :

La sonde se compose d'une électrode métallique dont le métal constitutif de la sonde est choisi pour bien résister à la pulvérisation sous l'impact des ions ou des électrons. De plus, son tra-

vail de sortie doit être assez élevé pour limiter les effets d'émission secondaire. Le principe de mesure par sonde de Langmuir est très simple. La sonde est plongée dans le plasma et polarisée de manière à recueillir les particules chargées. Suivant le potentiel appliqué V (négatif ou positif), le courant collecté I varie. On obtient ainsi une courbe caractéristique du plasma $I(V)$ (cf figure 2.11). A partir de cette courbe, il est alors possible d'accéder aux paramètres fondamentaux du plasma : le potentiel plasma (V_p), la température électronique (T_e), l'énergie moyenne des électrons (kT_e), les densités électronique (n_e) et ionique (n_i) ainsi qu'à la fonction de distribution en énergie des électrons ($FDEE$). La caractéristique de sonde dépend de la géométrie de la sonde utilisée. Dans notre travail, nous avons utilisé une sonde cylindrique. La figure 2.11 montre l'allure d'une caractéristique de sonde $I(V)$ obtenue en plasma *RCE* d'argon.

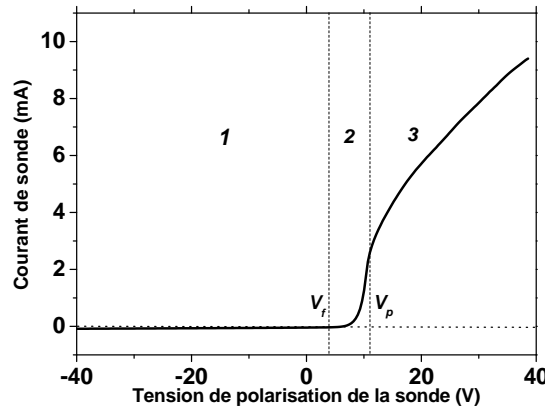


FIGURE 2.11: Caractéristique $I(V)$ de la sonde de Langmuir en plasma de *Ar* à 150 W 5 mTorr. On distingue les trois régions ainsi que les deux potentiels V_f et V_p .

Lorsque la sonde est polarisée, les particules chargées du plasma sont collectées, et on mesure le courant résultant, somme d'un courant électronique et d'un courant ionique. On suppose que les ions sont peu énergétiques comparé aux électrons. Sur cette courbe, deux potentiels ont une signification particulière :

- le potentiel flottant (V_F) pour lequel le courant total collecté par la sonde est nul. Ce potentiel V_F correspond au potentiel que prend tout objet isolé plongé dans le plasma.
- Le potentiel plasma (V_P) qui correspond à un point d'inflexion de la courbe $I(V)$. Pour une tension de sonde supérieure au potentiel plasma, le courant est purement électronique, aucun ion positif n'est collecté.

On peut alors distinguer trois zones distinctes sur la caractéristique de sonde :

1. La région (1) (saturation ionique) - la polarisation de la sonde (V) est très inférieure au potentiel flottant (V_F). Les électrons sont totalement repoussés par la sonde et seuls les ions positifs sont attirés et collectés. Il se forme autour de la sonde une zone de charge d'espace positive appelée gaine ionique. Le courant de sonde est alors égal au courant ionique.

2. La région (2) (transition ionique et électronique) - le courant de sonde est un courant mixte. Comme dans la région (1), les ions positifs sont attirés et les électrons les plus énergétiques peuvent franchir la barrière de potentiel $V - V_P$ et ainsi être collectés.
3. La région (3) (saturation électronique) - c'est une zone située au-delà du potentiel plasma. Seuls les électrons sont attirés et les ions peu énergétiques ne peuvent être collectés. Le courant de sonde est donc purement électronique et on se trouve dans la branche de saturation électronique.

L'exploitation de la caractéristique de sonde $I(V)$ suppose d'utiliser la théorie de collection des charges appropriée au régime de plasma considéré. La théorie des sondes a été développée par Langmuir [Langmuir, 1961], mais depuis de nombreux travaux ont été menés dans ce domaine [Swift, 1969, Godyak et al., 1993].

On considère ici le cas d'une sonde cylindrique fine ($r_s \ll \lambda_D$) dans un régime non collisionnel ($l \gg \lambda_D$) en l'absence de champ magnétique.

A partir de la valeur du courant I et de la tension V , on détermine la fonction de partition en énergie des électrons $f(E)$ à partir de la formule de Druyvesteyn [Godyak et al., 1993] pour $V < V_p$:

$$f(E) = \frac{2\sqrt{2m_e}}{e^3 A} \frac{d^2 I}{dV^2}$$

Avec :

- e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron.
- V and I sont respectivement le potentiel et le courant de la sonde.
- A est la surface de collection de la sonde.

La fonction de distribution en énergie des électrons $F(E)$ est obtenu à partir de la fonction de partition avec la formule suivante :

$$F(E) = \sqrt{E} f(E)$$

On déduit la densité électronique n_e en intégrant la fonction de distribution $F(E)$:

$$n_e = \int F(E).dE$$

Pour déterminer la température électronique $k_B T_e$, on calcule d'abord l'énergie moyenne des électrons $\langle E \rangle$:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{n_e} \int E.F(E).dE$$

$$k_B T_e = \frac{2}{3} \langle E \rangle$$

L'hypothèse d'une fonction de distribution rigoureusement maxwellienne des électrons est rarement vérifiée dans les plasmas réactifs de gaz moléculaires où coexistent en général deux groupes d'électrons : une population dominante d'électrons thermalisés refroidis par collisions inélastiques dans le domaine des énergies d'excitation vibrationnelle des molécules et une population minoritaire d'électrons rapides non maxwelliens assurant l'ionisation et la dissociation du gaz. La sonde de Langmuir permet de mesurer aisément la température des électrons froids alors que les électrons rapides commencent à être collectés à des potentiels $V < V_f$ où le courant d'ions positifs ne peut être négligé.

Dans le cas des sondes cylindriques, il faut aussi considérer le libre parcours moyen des particules chargées l suivant que $l > \lambda_D$ ou $l < \lambda_D$ (régime non collisionnel - cas le plus simple - ou en régime collisionnel). La théorie classique exposée ici pour mesurer les paramètres électriques du plasma est justifiée dans le cas d'un plasma non magnétisé. La présence d'un champ magnétique dans le plasma ajoute une anisotropie qui rend cette théorie inutilisable sauf si la sonde est perpendiculaire aux lignes de champ magnétique.

2.2.2.3 Dispositif expérimental :

Nous avons utilisé une sonde cylindrique automatisée *Smart Probe* fabriquée par *Scientific System*. L'ensemble est relié à un ordinateur permettant le paramétrage de l'acquisition. Afin de s'affranchir des oscillations du potentiel plasma qui faussent les mesures du courant électronique et conduit à une distorsion de la caractéristique $I(V)$, la sonde comporte une compensation passive qui permet d'éliminer par filtrage la fréquence de ces perturbations. L'électrode de référence, constituée par un cylindre en inox, permet également d'éliminer les effets de bruit basse fréquence présent dans le plasma. Par ailleurs, en mesurant le potentiel flottant de cette électrode, les variations du potentiel plasma causées par les mesures sont prises en compte et corrigées. Un schéma de la sonde est représenté sur la figure 2.12.

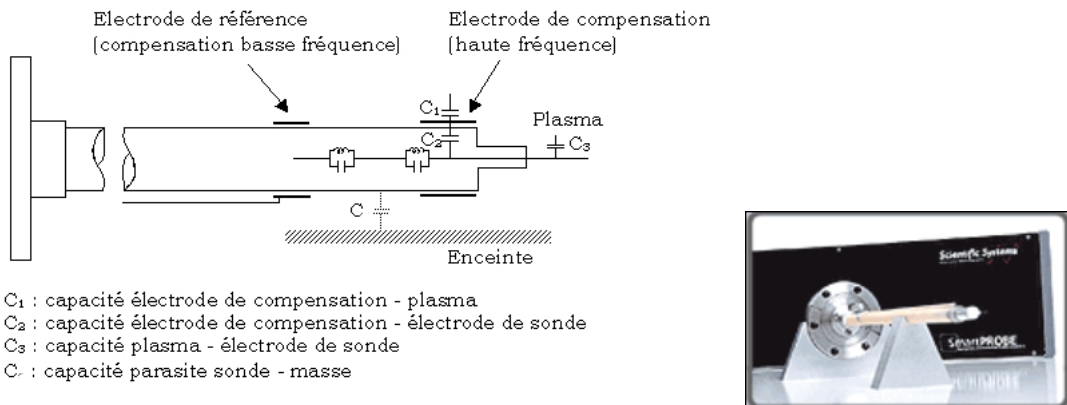


FIGURE 2.12: Schéma et photographie de la sonde de Langmuir Smart Probe (Scientific System)

La sonde est disposée dans un soufflet mobile parallèlement au substrat permettant de protéger l'extrémité de la sonde de la contamination après acquisition des données. Elle est reliée à

un moteur permettant un déplacement axial. La sonde de Langmuir est constituée d'un fil de tantale d'une longueur de 5 *mm* et de rayon 0,125 *mm*. Les mesures ont été effectuées au centre du réacteur dans le plasma de diffusion. La pointe collectrice se situe 10 *cm* en dessous de la source et 3 *cm* au-dessus du porte substrat. On peut ainsi considérer que l'échantillon est effectivement soumis au flux d'ions mesuré par la sonde.

2.2.2.4 Procédure expérimentale :

Dans le dernier chapitre, les courbes courant-tension mesurées par la sonde Smart Probe ont été optimisées en fonction des conditions opératoires à travers les paramètres : nombre de mesure par points, nombre de scan par courbe et intervalle de tension appliquée. Seules les mesures effectuées en méthane ont nécessité le nettoyage automatique de la sonde (5 *s*) avant chaque scan. Le critère de Godyak [Godyak et al., 1993] a été utilisé pour valider la mesure. Pour chaque courbe courant-tension, on détermine :

- Le potentiel flottant.
- Le potentiel plasma.
- La fonction de partition EEPF.
- La densité électronique en intégrant la EEPF.
- La température électronique obtenue de deux façons différentes :
 - 2/3 de l'inverse de la pente de la EEPF (log).
 - à partir de la densité électronique et de la EEPF.

Dans ce dernier cas, les calculs de la température électronique montrent des résultats très proches. La moyenne des deux est représentée sur les figures du chapitre 5. Sur certaines de ces figures, il apparaît une barre d'erreur pour la température électronique lorsque cette dernière a été déterminée comme la moyenne des valeurs de T_e sur le rayon. Lorsqu'il n'y a pas de barre d'erreur, la valeur de T_e est déterminée en un seul point, au centre de l'enceinte sphérique.

2.3 Outils de diagnostic du matériau :

On a utilisé pour caractériser les dépôts plusieurs diagnostics dont on expliquera le principe de fonctionnement ainsi que le protocole d'utilisation. Les diagnostics du matériau qui ont été utilisés sont :

- L'ellipsométrie spectroscopique.
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

2.3.1 Ellipsométrie spectroscopique :

2.3.1.1 Introduction :

L'ellipsométrie date des travaux de Paul Drude à la fin du 19^{ème} siècle sur l'étude des propriétés optiques d'un certain nombre de métaux [Drude, 1890]. Avec l'avènement des ordinateurs dans

les années 60, elle est devenue un diagnostic de choix dans l'analyse optique des matériaux.

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. La mesure proprement dite conduit à la détermination de grandeurs physiques : les angles ellipsométriques. Dans la pratique, elle doit être suivie d'une étape d'analyse des données afin de remonter aux paramètres de la couche tels que les indices optiques et les épaisseurs. Les valeurs des paramètres obtenues ne sont que des valeurs modélisées et non issues d'une mesure directe, il faut donc rester vigilant sur les résultats obtenus.

2.3.1.2 Principe :

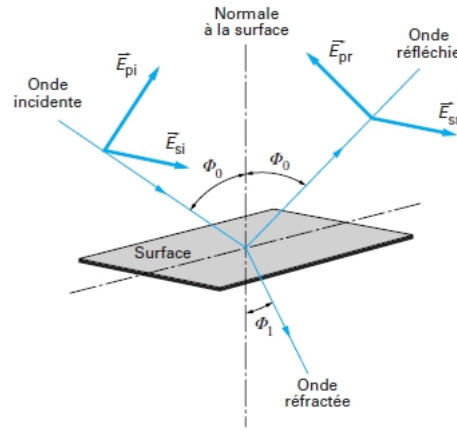


FIGURE 2.13: Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon

Considérons une onde plane polarisée arrivant sur un échantillon plan (substrat recouvert d'un film). Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchie (cf figure 2.13). Le champ électrique de l'onde incidente possède une composante parallèle au plan d'incidence (E_{pi}) et l'autre perpendiculaire (E_{si}). Le champ électrique se modifie après réflexion sur l'échantillon, et cette modification est représentée par deux composantes du champ : la composante de polarisation parallèle au plan d'incidence et la composante perpendiculaire au même plan. Les coefficients de réflexion de l'échantillon pour les polarisations parallèle et perpendiculaire sont définis respectivement par :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (1)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (2)$$

Avec :

- E_{pr} composante dans le plan d'incidence, du champ électrique réfléchi.
- E_{sr} composante perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique réfléchi.

Les deux coefficients r_p et r_s , dits coefficients de Fresnel, sont complexes. Leurs modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leurs

phases δ_p et δ_s , le retard introduit par la réflexion. Dans la pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (3)$$

$\tan(\Psi)$ est le rapport des modules et Δ est la différence de phase introduite par la réflexion. Ψ et Δ sont nommés angles ellipsométriques. Il apparaît clairement que $\tan(\Psi)$ à une longueur d'onde donnée est relié à l'épaisseur de la couche (interférences) et que sa valeur sera comprise entre 0 (onde destructive pour une épaisseur proportionnelle à $\frac{\lambda}{2}$) et l'infini (onde constructive pour une épaisseur proportionnelle à λ). Le déphasage de l'onde réfléchie dépend des propriétés optiques de la couche.

2.3.1.3 Dispositif expérimental et procédure de mesure :

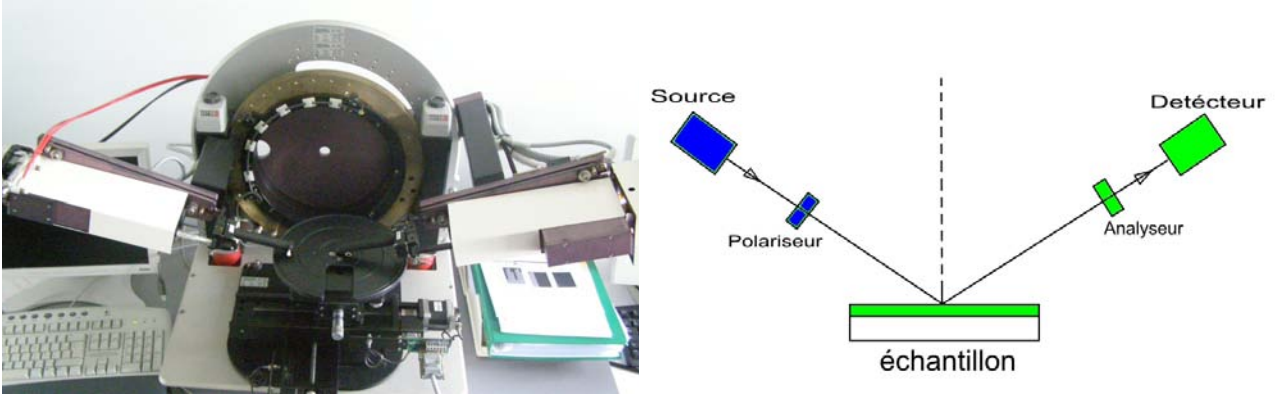


FIGURE 2.14: Photographie et schéma de l'ellipsomètre optique

Nous avons utilisé l'ellipsomètre *GES5* de la société *Sopra* (figure 2.14). La gamme de longueur d'onde s'étend de 205 à 900 nm. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un micro-spot sur une table XY offrant la possibilité de cartographier les couches en positionnant les bras de l'ellipsomètre à l'angle de Brewster du Silicium 74,88°.

Une étape d'analyse et de simulation (régression) est indissociable de celle de la mesure. Dans un premier temps, on définit un modèle de couches, comme celui de la figure 2.15, le nombre de couches de différents matériaux, les constantes optiques de ces matériaux et les épaisseurs des différentes couches. A partir des valeurs initiales des paramètres, les valeurs de Ψ et Δ sont calculées et comparées aux données expérimentales correspondantes.

Dans le cas des matériaux amorphes, il a été démontré que le modèle de *Forouhi – Bloomer* est parmi les plus adaptés [Canillas et al., 2001]. Nous avons choisi d'utiliser la loi de dispersion de *Forouhi – Bloomer* pour caractériser les propriétés optiques des couches a-C:H traités en post-décharge de *Ar – H₂* [Forouhi and Bloomer, 1986]. Ce modèle est basé sur la théorie quantique d'absorption dans les semi-conducteurs et les diélectriques amorphes et cristallins.

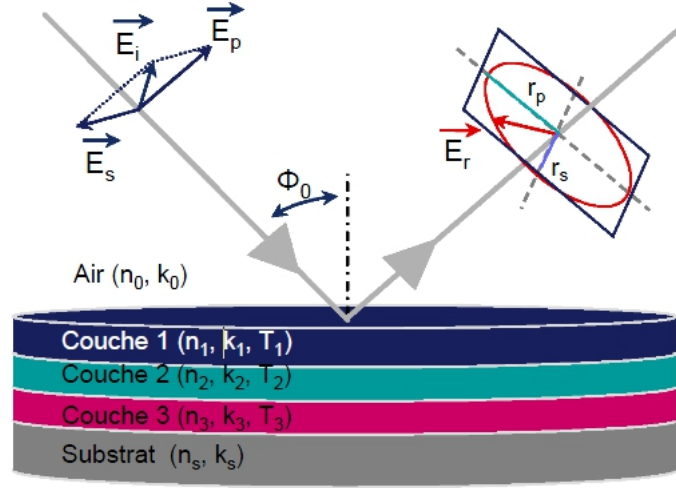


FIGURE 2.15: Schéma d'un modèle de couches pour l'ellipsométrie

Le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de l'onde incidente sont donnés par les expressions suivantes :

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} \quad \text{avec} \quad k(E < E_g) = 0 \quad (4)$$

$$n(E) = n_\infty + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad (5)$$

où E est l'énergie, E_g la valeur du gap optique dit gap de Forouhi, n_∞ l'indice de réfraction aux hautes énergies. A , B et C sont des paramètres de lissage liés à la configuration électronique du matériau. B_0 et C_0 sont des quantités qui dépendent de A , B , C et E_g . Pour pouvoir ajuster les paramètres initiaux de la régression, une mesure de l'épaisseur de la couche est faite par profilomètre mécanique.

Il existe d'autres modèles basés sur des méthodes de calcul d'indices dérivées d'une même expression [Aspnes et al., 1979]. Parmi ces modèles, on cite celui du milieu effectif de Bruggeman. La relation de Bruggeman donnant l'indice d'un milieu effectif basé sur un mélange de deux matériaux d'indices optiques différents s'écrit :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} - 2\epsilon_m} = C_1 \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 - 2\epsilon_m} + C_2 \cdot \frac{\epsilon_2 - \epsilon_m}{\epsilon_2 - 2\epsilon_m} \quad (6)$$

Avec :

- $\epsilon_{eff} = n_{eff}^2$ et $\epsilon_m = n_m^2$ la permittivité relative effective et la permittivité relative du milieu avant le mélange.
- $\epsilon_i = n_i^2$ permittivité relative du matériau i ($i = 1$ ou 2).
- C_i concentration du matériau i ($i = 1$ ou 2).

Plusieurs hypothèses peuvent être faites à partir de cette équation :

- $\epsilon_m = 1$: c'est l'approximation de Lorentz-Lorenz qui suppose que le mélange est composé de deux matériaux jouant des rôles identiques.

- $\epsilon_e = \epsilon_1$: c'est l'approximation de Maxwell-Garnett, qui suppose que le milieu avant le changement de ses propriétés optiques est identique à l'un des deux matériaux choisis pour le simuler.
- $\epsilon_e = \epsilon_m$: c'est l'approximation de Bruggeman (ou EMA : Effective Medium Approximation) qui suppose que le mélange des matériaux 1 et 2 est le milieu effectif.

En fait, le modèle EMA est bien adapté à des mélanges de matériaux isotropes et homogènes. La permittivité effective est alors solution de l'équation :

$$2\epsilon_e^2 + \epsilon_e \cdot [(\epsilon_1 - \epsilon_2)(3C - 1) - \epsilon_1] - \epsilon_1\epsilon_2 = 0 \quad (7)$$

Pour une couche formée d'un mélange physique de matériaux (les matériaux ne réagissant pas chimiquement entre eux), la variation de concentration d'un matériau dans l'autre conduit à faire varier l'indice sur le spectre considéré. Par exemple, la rugosité de surface peut être traitée comme un mélange d'indice [Erman et al., 1984]. Enfin, il est possible de simuler un gradient d'indice en décomposant en différentes couches. Toutefois, un modèle comprenant une multitude de paramètres peut présenter plusieurs solutions. Dans tous les cas, pour obtenir une bonne précision, il devient vite fastidieux d'ajuster les paramètres manuellement. Le modèle de dispersion de Fourouhi-Bloomer ainsi que le modèle de Bruggeman du milieu effectif seront utilisés par la suite pour décrire l'interaction de l'hydrogène et des couches a -C:H.

L'ellipsométrie spectroscopique permet enfin de caractériser les matériaux, (i.e) par une estimation du pourcentage de carbone hybridé sp^2 dans le film [Fink et al., 1984]. En effet, les indices optiques sont reliés entre eux par les relations de dispersion générales de *Kramers-Krönig*. Ces équations peuvent être employées pour obtenir un certain nombre de paramètres importants pour l'interprétation des propriétés optiques. L'indice optique du matériau $N = n + ik$ est relié à la fonction diélectrique ϵ_2 par les deux équations suivantes :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n^2 + k^2)^2 \quad (8)$$

$$\epsilon_1 = n^4 - k^4 \quad (9)$$

$$\epsilon_2 = 2(nk)^2 \quad (10)$$

Soit n_{eff} le nombre d'électrons de valence participant aux transitions optiques pour des photons d'énergie inférieure à E_m . Dans le cas du carbone, pour des photons d'énergie supérieure à 15 eV, chaque atome de carbone a 4 électrons de valence d'où $n_{eff} = 4$ indépendamment de la structure du film. En revanche, pour des énergies inférieures à 9 eV, n_{eff} dépend de la structure du film, et plus exactement de l'état d'hybridation des atomes de carbone dans le film.

L'ellipsomètre fonctionnant entre 0,2 et 1,8 μm (4,96 – 0,7 eV) ne nous fournit pas la donnée de n et k à 9 eV et par conséquent, on ne peut pas calculer directement n_{eff} . On procède donc à l'extrapolation des données ellipsométriques jusqu'à 9 eV.

A 9 eV, n_{eff} du diamant est 0 et celui du graphite vaut 1. Les couches $a\text{-C:H}$ étant un mélange des deux, la valeur du n_{eff} sera comprise entre 0 et 1. Ainsi en comparant le n_{eff} du film $a\text{-C:H}$ avec celui du graphite, on peut estimer le pourcentage de liaison sp^2 dans ce film :

$$C_{sp^2} = \frac{n_{eff}(\text{film} - \text{à} - 9\text{eV})}{n_{eff}(\text{Graphite} - \text{à} - 9\text{eV})}$$

Le calcul du n_{eff} est donné par l'équation suivante :

$$n_{eff} = 7,66 * 10^{-1} \frac{A}{\rho} \int E \epsilon_2(E) dE$$

où :

- A est le numéro atomique du carbone.
- ρ est la densité du film en $g.cm^{-3}$.
- E est l'énergie en eV.

2.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

2.3.2.1 Introduction :

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Au début des années 50, des astronomes ont mis au point la spectroscopie par transformée de Fourier afin d'étudier le spectre infrarouge des étoiles lointaines. C'est uniquement l'utilisation de la transformation de Fourier qui a permis d'extraire les signaux extrêmement faibles du bruit de l'environnement. Par certain côté on pourrait dire que les vrais inventeurs de la FTIR sont les deux physiciens allemands H. Rubens et W. Wood qui les premiers ont publié en 1911 un interférogramme d'une source infrarouge, mais sans être capable d'en reconstituer le spectre, ce qui demande de réaliser une transformation de Fourier [Bell, 1972]. Il faudra attendre les années 60 avec en même temps le développement des ordinateurs dont l'association est indispensable pour que naisse véritablement le spectromètre *FTIR* (Fourier Transformed InfraRed spectroscopy), basé sur l'interféromètre de Michelson et la transformation de Fourier.

2.3.2.2 Principe :

Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

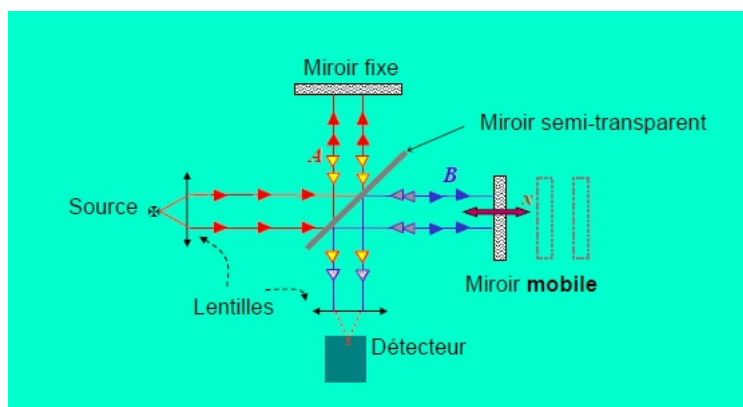


FIGURE 2.16: Schéma du spectromètre FTIR

La figure 2.16 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par transformée de Fourier.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

2.3.2.3 Dispositif expérimental et procédure de mesure :

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier *BIORAD FTS – 60A* représenté sur la figure 2.17. C'est un dispositif qui fonctionne sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} . Il est équipé d'un détecteur interne de type *DTGS* d'une résolution de 4 cm^{-1} .

FIGURE 2.17: Photographie du spectromètre FTIR *BIORAD*

Avant chaque analyse, un spectre du substrat est enregistré afin d'estomper les bandes parasites introduites par le substrat et l'environnement. Ensuite, un film $a\text{-C:H}$ est placé dans le spectromètre à l'intérieur d'une chambre sous air sec. Le spectre de l'échantillon est enregistré au moins 15 minutes après la mise en place de l'échantillon, temps nécessaire pour éliminer les polluants résiduelles (CO_2 , H_2O) liées à l'environnement, et introduits lors de l'ouverture du spectromètre pour le placement de l'échantillon. Le matériau est ensuite soumis à un rayonnement infrarouge qu'il absorbe aux fréquences des liaisons qui le compose. Les spectres présentés dans ce travail sont réalisés en faisant la moyenne de 64 scans. La fréquence des impulsions est de 5 kHz et le temps d'acquisition est de $0,1\text{ s}$.

Il est possible de déterminer la concentration de H lié dans un matériau en utilisant la formule suivante qui tient compte de la réponse vibrationnelle de chaque bande et de l'épaisseur du film [Basu et al., 1996] :

$$C_H = \frac{2,303}{K.d} \int \frac{A(\nu)}{\nu} d\nu$$

Avec :

- K une constante déterminée à partir d'un matériau standard contenant des liaisons CH . Elle est comprise entre 780 et $6100\text{ cm}^2.\text{mol}^{-1}$. En choisissant la borne inférieure de cette constante, on a opté pour la limite supérieure de la valeur de C_H .
- d est l'épaisseur de la couche en cm .
- $A(\nu)$ est l'absorbance du film analysé avec ν comprise entre $\nu_1 = 2800\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 3200\text{ cm}^{-1}$.

2.4 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés ainsi que les différents outils de diagnostic. Il s'agit tout d'abord de la post-décharge en flux pour étudier l'interaction de l'hydrogène atomique avec les couches $a\text{-C:H}$ mais également le

réacteur plasma basse pression excité à la résonance cyclotronique électronique où l'érosion par H et H^+ sera étudiée dans un premier temps en plasma de H_2 et ensuite en plasma de CH_4 où l'érosion est en compétition avec le dépôt afin de clarifier le rôle des interactions avec la surface dans la formation de poudres qui a lieu dans le volume à haut temps de résidence.

Les outils de diagnostics ont été utilisés à la fois pour caractériser les couches $a-C:H$ traitées et des espèces C_xH_y formées dans le volume et leur impact sur les propriétés électriques du plasma. Les outils de diagnostic du matériau sont l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie infrarouge. La première permet à travers un modèle de déterminer l'indice optique du matériau analysé et la deuxième permet d'identifier ses liaisons chimiques. L'avantage de ces deux techniques est la mesure de grandeurs importantes difficiles à obtenir avec d'autres outils mais l'inconvénient majeur est la difficulté de caractériser les phénomènes qui ont lieu à l'extrême surface car la mesure s'effectue sur la totalité de l'épaisseur. Les outils de diagnostic du gaz sont la spectrométrie de masse et la sonde de Langmuir. Ces deux outils vont nous permettre d'identifier les produits d'érosion et leur impact sur le plasma.

Chapitre 3

Etude expérimentale de l'érosion chimique des couches $a-C:H$ en post-décharge d'hydrogène

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude expérimentale de l'érosion chimique des couches $a-C:H$ en fonction de la température de surface, du flux d'hydrogène atomique à la surface et du temps de traitement dans le réacteur PostDFPS.

3.1 Description phénoménologique de l'érosion chimique des couches $a-C:H$:

3.1.1 Caractérisation des couches $a-C:H$ utilisées :

Les couches $a-C:H$ que nous avons utilisées dans l'étude de l'érosion des couches $a-C:H$ ont été déposées dans un réacteur Plasma micro-onde multipolaire fonctionnant à la résonance cyclotronique électronique répartie (*PM-RCER*). Elles ont été déposées en plasma de CH_4 à 400 W et à 1 *mTorr* sur un porte-substrat au flottant à température non contrôlée.

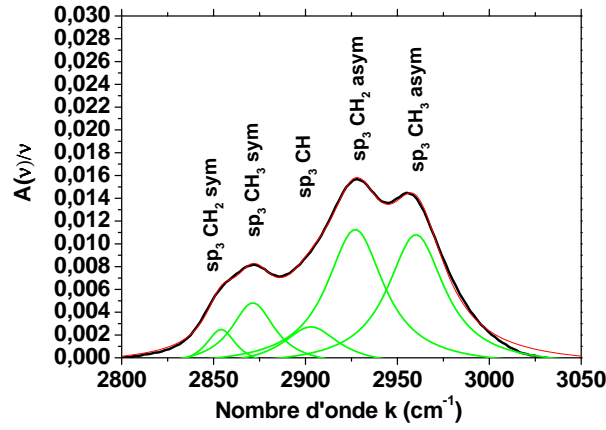
L'épaisseur des couches est mesurée par profilométrie. Les couches minces ont ensuite été analysées par ellipsométrie pour déterminer l'indice optique du film, l'énergie de la bande interdite ainsi que leurs épaisseurs. Comme nous l'avons écrit dans le chapitre précédent, nous avons utilisé le modèle de Forouhi-Bloomer (voir chapitre 2) pour traiter les données ellipsométriques expérimentales.

Le tableau 3.1 présente certaines caractéristiques des dépôts utilisés. Les résultats montrent que les couches sont semi-conductrices. Les mesures ellipsométriques ont également permis d'estimer le pourcentage de carbone hybridé sp^2 dans nos couches¹ qui est de 6% en moyenne. La figure 3.1 présente un spectre FTIR de la couche dans la bande d'absorption des liaisons CH

indice optique n	1,46
Energie de la bande interdite	1,2 eV
Epaisseur de la couche	200 nm

TABLE 3.1: Paramètres optiques des couches $a-C:H$ utilisées

entre 2800 et 3200 cm^{-1} . Ce graphe qui représente les pics relatifs à la vibration des liaisons CH présentes dans la couche a été obtenu par déconvolution du spectre initial en utilisant une somme de Lorentziennes centrées sur les pics d'absorption connus de chaque type de liaison CH . A partir de ce spectre, on peut remonter à la concentration d'hydrogène lié² dans cette couche. La concentration moyenne d'hydrogène lié est de 0,1 $mol.cm^{-3}$ en prenant la borne inférieure de K .


FIGURE 3.1: Spectre FTIR d'une couche $a-C:H$ non traitée dans la bande d'absorption des CH

3.1.2 Contrôle du flux de H à la surface de l'échantillon :

Dans l'étude sur l'érosion des couches $a-C:H$ en post-décharge d' $Ar - H_2$, le flux de H à la surface de l'échantillon est modifié de manière indirecte en variant la puissance injectée. On a donc essayé de le lier à un paramètre contrôlable de la décharge : la puissance. Le flux d'hydrogène est obtenu en multipliant la densité des atomes d'hydrogène près de la surface mesurée par *TALIF* (Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence) et leur vitesse calculée par un modèle hydrodynamique (code *FLUENT* [Rouffet, 2008]) pour un débit de gaz de 1 l/min et une pression de 2 Torr. La figure 3.2 représente l'évolution du flux de H en fonction de la puissance. On observe que le flux de H augmente avec la puissance avant d'atteindre une valeur constante d'environ 20 $nm^{-2}.s^{-1}$ à 80 W.

1. voir chapitre 2, section 2.3.1.3
2. voir chapitre 2, section 2.3.2.3

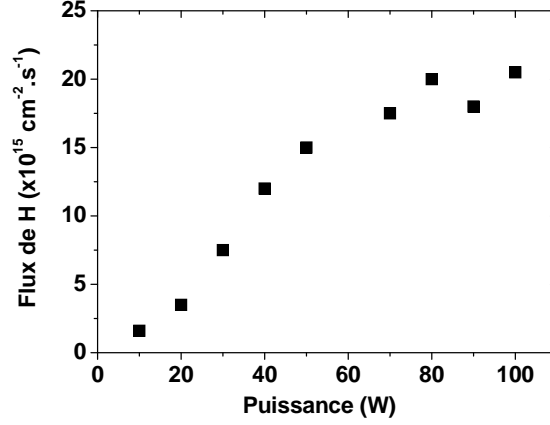


FIGURE 3.2: Flux de H près de l'échantillon en fonction de la puissance à 1 l/min et 2 Torr

En effet, la variation de la puissance modifie le taux de dissociation de H_2 et par conséquent la concentration d'hydrogène dans la post-décharge. Le flux de H à la surface du substrat peut donc être modifié simplement en faisant varier la puissance injectée dans le gaz.

3.1.3 Mise en évidence de l'érosion :

Afin d'identifier les conditions expérimentales favorables à l'érosion d'un film $a-C:H$, trois conditions de traitement en post-décharge ont été choisies :

1. $P = 0 \text{ W}$ (Flux de H de $0 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et échantillon chauffé à 70°C .
2. $P = 100 \text{ W}$ (Flux de H de $20 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et échantillon non chauffé. La température de l'échantillon contrôlée tout au long de l'expérience par le système de régulation du porte-substrat, reste à température ambiante.
3. $P = 100 \text{ W}$ (Flux de H de $20 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et échantillon chauffé à 70°C .

La mesure de l'épaisseur érodée a été effectuée par profilométrie mécanique ex-situ.

La figure 3.3 représente la mesure de l'épaisseur érodée dans les trois conditions en fonction du temps de traitement. Seule la condition (3) conduit à l'érosion de l'échantillon. La température seule ne conduit pas à la désorption d'espèces et donc à l'érosion du film. De plus, il existe un seuil en température à partir duquel on observe l'érosion d'un film $a-C:H$ à un flux de H donné. On remarque que chacune de ces deux conditions est nécessaire mais pas suffisante.

3.1.4 Caractérisation de l'érosion en fonction du temps :

La figure 3.4 représente la vitesse d'érosion d'un film $a-C:H$ en fonction du temps. On observe que la vitesse d'érosion augmente avec le temps de traitement jusqu'à une valeur constante V_∞ . On peut alors définir :

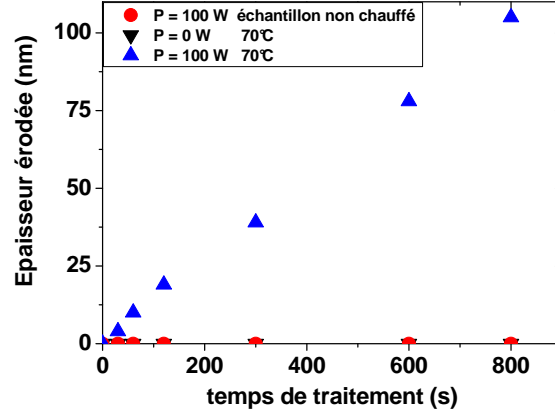


FIGURE 3.3: Traitement en post-décharge d' $Ar - H_2$ dans trois conditions différentes

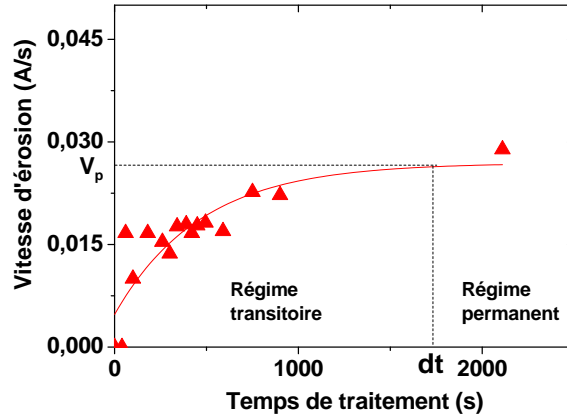


FIGURE 3.4: Vitesse d'érosion en fonction du temps de traitement en post-décharge d' $Ar - H_2$ à $30\text{ W} - 50^\circ\text{C} - 1\text{ l.min}^{-1}$

- (i) un régime transitoire où la vitesse d'érosion augmente avec le temps de traitement (caractérisé par sa durée dt).
- (ii) un régime permanent où la vitesse d'érosion est constante (caractérisé par V_∞).

La figure 3.5 représente l'évolution de V_∞ et dt en fonction du flux de H à ($T = 50^\circ\text{C}$) et de la température de surface de l'échantillon à faible flux de H ($\phi_H = 1,6\text{ nm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). On observe que V_∞ montre une dépendance linéaire avec le flux de H et exponentielle avec la température. On observe également une diminution de la durée du régime transitoire dt lorsque la puissance et la température de surface augmentent.

On a également mesuré la densité de H en fonction de la distance de la surface mesurée par *TALIF* pendant l'érosion du film pour différents pourcentages de H_2 en post-décharge de $Ar - H_2$ (cf figure 3.6). On observe un profil de densité décroissant lorsqu'on s'approche de la surface. Lorsqu'on augmente le pourcentage de H_2 dans le mélange gazeux utilisé, la pente du profil de densité augmente. Cela indique une consommation plus importante de H à la surface. Il s'en suit que H diffuse dans la couche conduisant à la création d'un gradient de concentration.

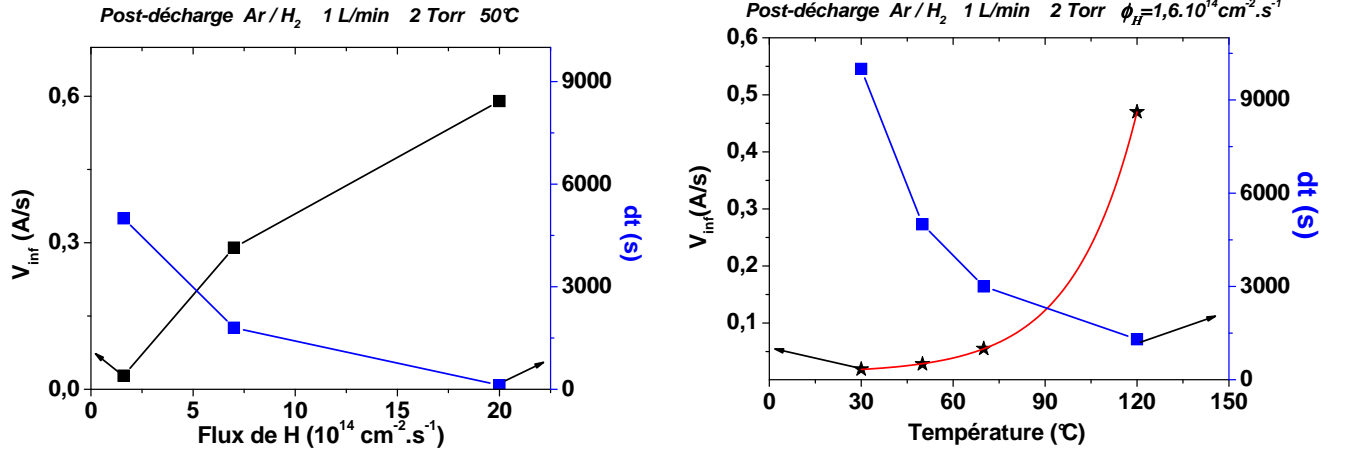


FIGURE 3.5: Evolutions des grandeurs V_{∞} et dt en fonction de la température de surface (à $\phi_H = 1,6 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et du flux de H (à $T = 50^\circ\text{C}$)

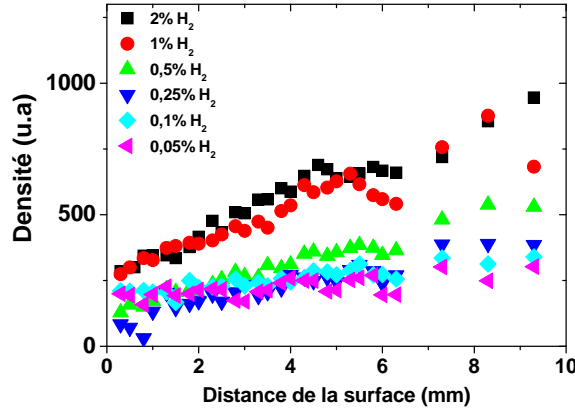


FIGURE 3.6: Densité relative de H en fonction de la distance de la surface pour différents pourcentages de H_2 en post-décharge de $\text{Ar} - \text{H}_2$ à 100 W - 50°C - $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ - 2 Torr

3.1.5 Régime transitoire :

Afin de caractériser les modifications de surface après traitement, l'ellipsométrie spectroscopique a été utilisée. Dans un premier temps, une couche témoin a été analysée. En connaissant son épaisseur mesurée par profilométrie mécanique, son indice optique est obtenu en utilisant le modèle de Fourouhi-Bloomer. Ensuite, un modèle de Bruggeman a été utilisé pour simuler l'évolution de l'indice optique n de la couche $a-C:H$ traitée en post-décharge. Dans ce modèle, on considère qu'après traitement, seule une couche de faible épaisseur E_m à la surface a été modifiée. Cette couche modifiée superficielle d'épaisseur E_m représente un milieu effectif où l'indice optique est une fonction de l'indice optique de la couche initiale et de celui du vide. Des travaux récents ont montré que les couches $a-C:H$ riches en hydrogène contiennent une grande densité de volumes vides [Houska et al., 2009]. Ceci est confirmée par la baisse de l'indice optique d'une couche $a-C:H$ lorsque la quantité d'hydrogène qu'elle contient augmente comme le montre la figure 3.7.

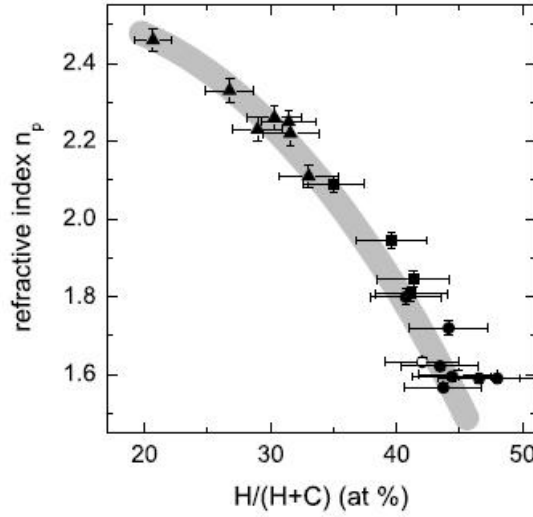


FIGURE 3.7: Indice optique d'un film $a-C:H$ en fonction du pourcentage de H qu'elle contient [Clark and Reiter, 2005]

La figure 3.8 montre un schéma décrivant le modèle utilisé.

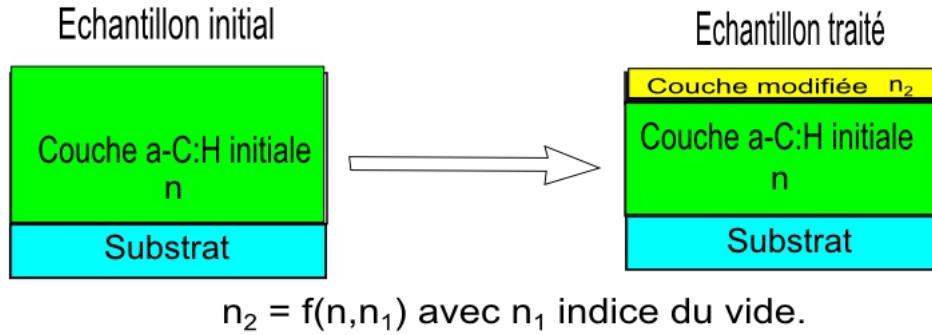


FIGURE 3.8: Schéma décrivant la modification d'une couche $a-C:H$ par H

Pour différentes épaisseurs E_m fixées en gardant l'épaisseur totale de la couche constante, le modèle calcule le pourcentage de vide pour chaque épaisseur E_m donnée. On trace les valeurs du pourcentage de vide obtenues en fonction des valeurs de E_m et on obtient le profil représenté sur la figure 3.9 où le pourcentage de vide calculé par le modèle peut correspondre au taux de modification de la couche. La figure 3.9 présente l'évolution du taux de modification en fonction de l'épaisseur pour un échantillon traité en post-décharge d' $Ar - H_2$ à 30 W, 50°C pendant 5 min. Cette condition a été choisie de telle sorte que la durée du traitement soit supérieure à la durée du régime transitoire pour s'assurer que le régime permanent est établi. On observe que le taux de modification de la couche décroît exponentiellement avec la profondeur suggérant un mécanisme de diffusion de H dans le volume.

A partir de cette courbe, on définit arbitrairement une profondeur de modification d_m lorsque le taux de modification atteint 10^{-2} [Erradi et al., 2010]. On détermine cette épaisseur d_m

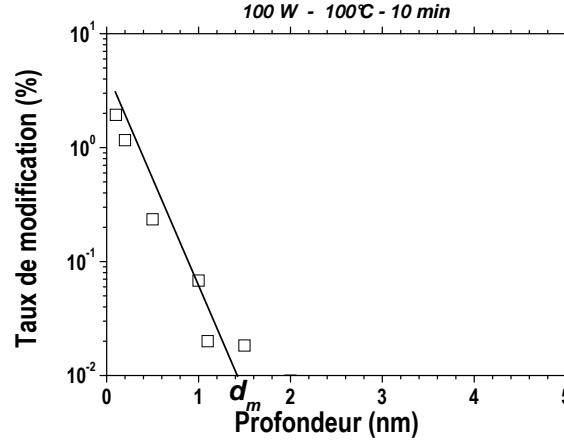


FIGURE 3.9: Taux de modification d'un film traité en fonction de l'épaisseur

pour différentes conditions de temps de traitement de flux de H et de la température afin de connaître son évolution dans le régime transitoire.

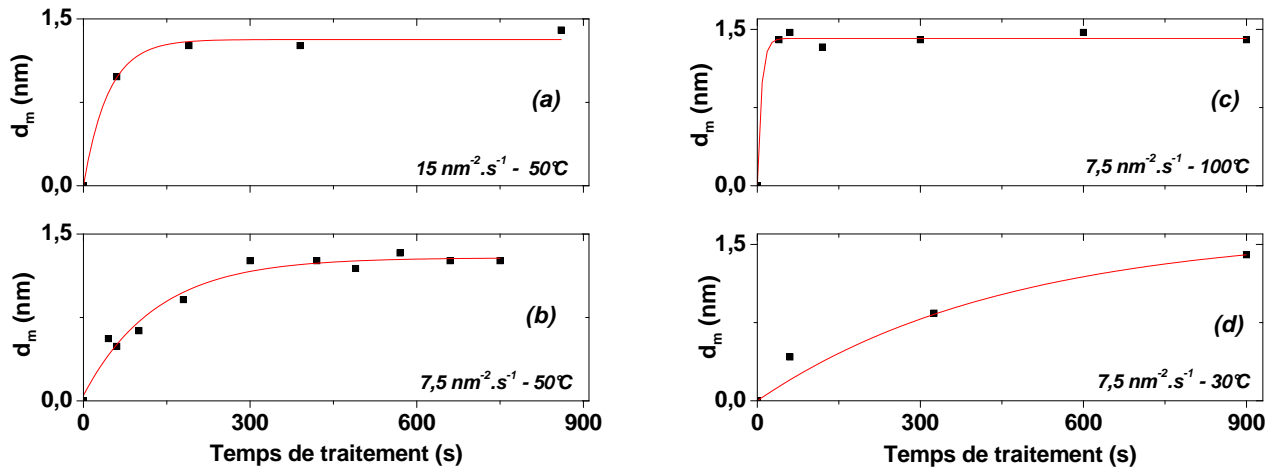


FIGURE 3.10: Evolution temporelle de l'épaisseur d_m de la couche modifiée dans différentes conditions de flux de H et de température

Les graphes de la figure 3.10 montrent les évolutions de d_m en fonction du temps de traitement pour différentes conditions de flux de H et de température. On observe que l'épaisseur modifiée d_m augmente avec le temps de traitement et tend vers la même valeur quelles que soient les conditions. On remarque qu'à température constante (figure 3.10 (a) et (b)), le temps nécessaire pour atteindre une valeur constante de d_m diminue lorsque le flux de H augmente. A flux de H constant (figure 3.10 (b), (c) et (d)), augmenter la température conduit à une réduction du temps nécessaire pour atteindre une valeur constante de d_m .

Ces observations sont corrélées avec l'évolution de la durée dt du régime transitoire en fonction de la température et le flux de H (figure 3.5). Le régime transitoire représente le temps nécessaire pour atteindre une épaisseur modifiée constante. L'épaisseur modifiée d_m est liée à la diffusion de H dans le matériau. Ces résultats montrent que la durée du régime transitoire est une préparation de la couche $a-C:H$ à l'érosion. En diffusant sur cette faible épaisseur, l'hydrogène

forme des liaisons avec les atomes de carbone modifiant ainsi la structure du film [Jariwala et al., 2009, Hamza et al., 1990].

3.1.6 Réactions à la surface du film $a-C:H$:

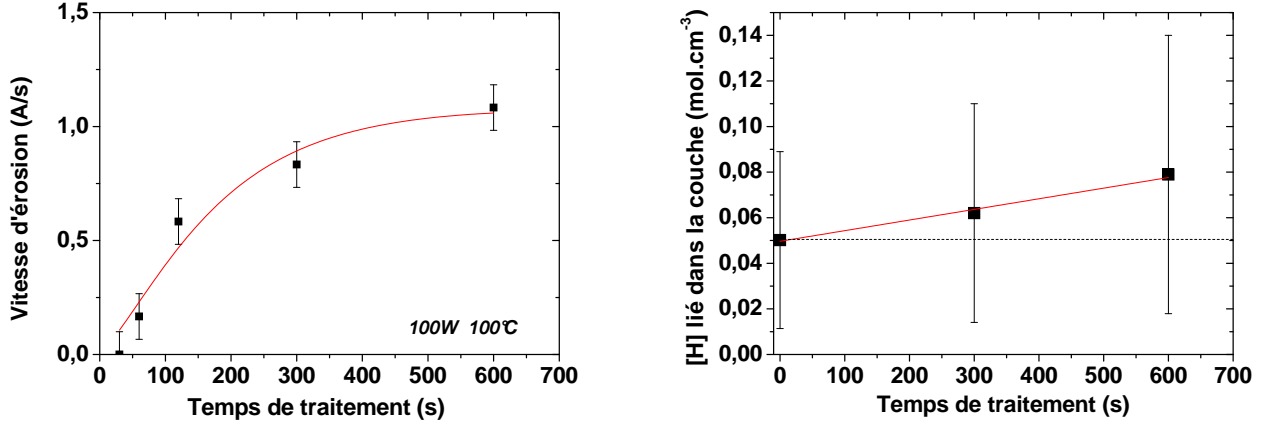


FIGURE 3.11: Vitesse d'érosion et concentration de H lié dans une couche $a-C:H$ traitée en post-décharge à 100 W - 100°C en fonction du temps de traitement

Afin de connaître les liaisons que forme l'hydrogène pendant sa diffusion dans la couche durant le régime transitoire, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser les couches avant et après le traitement en post-décharge. La figure 3.11 présente la vitesse d'érosion et la concentration de H lié² (normalisée à l'épaisseur) calculée à partir des spectres FTIR en fonction du temps de traitement pour un échantillon traité en post-décharge à 100 W 100°C. On distingue facilement le régime transitoire où la vitesse d'érosion augmente avec le temps de traitement. On observe également une augmentation de la concentration de H lié dans la couche durant le régime transitoire.

Afin d'identifier les liaisons chimiques que forme l'hydrogène qui se lie avec la couche pendant le régime transitoire, on a représenté sur la figure 3.12 à trois temps de traitement différents, les spectres FTIR pour des échantillons traités en post-décharge à 100 W 100°C.

On observe une diminution générale du spectre liée à une diminution de l'épaisseur suite à l'érosion du film. On remarque entre $t = 300$ et $600s$, une baisse plus marquée du pic à 2960 cm^{-1} (vibration antisymétrique des liaisons CH dans CH_3 (sp^3)). Comme le pic à 2875 cm^{-1} (vibration symétrique des liaisons CH dans CH_3 (sp^3)) ne présente pas la même évolution alors qu'il s'agit de la même espèce, ce n'est pas les groupements méthyles (CH_3) qui diminuent plus rapidement. Il s'agit par conséquent de la diminution des pics à droite du spectre qui correspondent à la vibration des liaisons CH (sp^2) car il y a en effet une diminution plus prononcée du côté droit par rapport au côté gauche du spectre. Cela signifie qu'il y a une hydrogénation

2. Dans le calcul de C_H , la concentration de H lié dans les couches $a-C:H$, il apparaît une barre d'erreur. Elle correspond aux valeurs de C_H calculées en utilisant les deux valeurs de la constante K exposées dans 2.3.2.3. Les valeurs de C_H présentées sur le graphe correspondent aux valeurs moyennes.

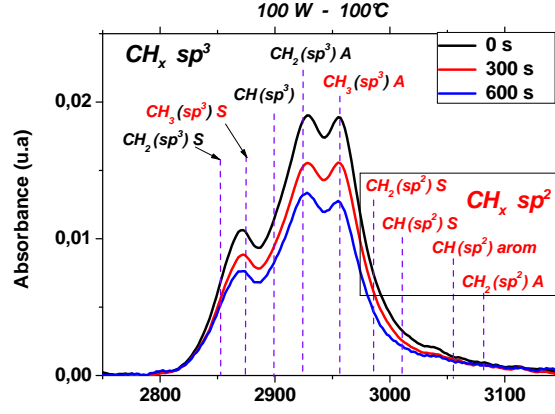


FIGURE 3.12: Spectres FTIR dans la bande des liaisons CH d'une couche $a-C:H$ traitée en post-décharge à $100\text{ W } 100^\circ\text{C}$ en fonctions du temps de traitement

préférentielle des liaisons de carbone sp^2 . L'hydrogénation préférentielle des liaisons $CC\ sp^2$ serait un des aspects de la modification du film. Il existe d'autres aspects tels que la création de différents types de défauts induits par la relaxation de la surface suite aux réactions exothermiques de recombinaison de H à la surface de la couche. L'hydrogénation de la couche conduit à la formation de volumes vide [Houska et al., 2009, Wild and Koidl, 1987], à la création de défauts de type Stone-Wales [Nardelli et al., 1998] ou encore à la déformation de la surface [Muniz and Maroudas, 2010]. Toutes ces transformations ont pour origine la tranformation des liaisons $C - C$ en liaisons CH conduisant à la diminution des énergies de liaison et par conséquent l'augmentation des longueurs de liaisons. Ceci augmente la tension interne de la couche et conduit à la relaxation de la surface et la création de défauts et de volumes vides.

L'hydrogénation de la couche $a-C:H$ aboutit à terme à la formation d'espèces hydrocarbonées à la surface, l'érosion se concrétise par la désorption de ces espèces. La recombinaison de H à la surface fournit localement une énergie suffisante pour la désorption de ces molécules de la surface. La voie principale de l'érosion des couches $a-C:H$ par H s'effectue par la désorption des radicaux méthyles qui quittent la surface par relaxation suite à une recombinaison d'un H à proximité de la liaison $C - C\ sp^3$ qui les retient à la surface. Ce schéma est favorisé par la création d'une structure **hyperconjuguée** (cf annexe 2) qui stabilise le radical méthyle et abaisse l'énergie de la liaison $C - CH_3$ qui le maintient à la surface. La désorption du méthyle CH_3 est le résultat de sa relaxation suite à l'apport énergétique de la recombinaison d'un H au voisinage de la liaison $C - CH_3$. Sa désorption s'accompagne de la formation d'une liaison $C - C\ sp^2$ à la surface. Nous allons utiliser la spectrométrie de masse pour identifier les espèces volatiles formées dans la post-décharge.

3.2 Identification des produits d'érosion en post-décharge :

3.2.1 Seuils d'ionisation de molécules C_xH_y :

Afin d'identifier les produits d'érosion par spectrométrie de masse, il est indispensable d'identifier les seuils d'ionisation des différentes molécules hydrocarbonées. Nous avons déterminé ces seuils expérimentalement pour différents gaz : le méthane CH_4 , l'acétylène C_2H_2 , l'éthylène C_2H_4 et l'éthane C_2H_6 . Ces seuils sont comparés avec ceux disponibles dans la littérature et plus particulièrement dans la base de données du *NIST* (National Institute of Standards and Technology) [nis, a]. Ces données sont utilisées par la suite pour identifier les produits de l'érosion en post-décharge d'hydrogène.

Gaz : CH_4	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH^+
CH_4	13 / 13,6	14 / 14,3	15,3 / 15,1	21,8 / 22,2
CH_3		9,8	15,12	17,7
CH_2			10,3	17,4
CH				15,8 / 13

Gaz : C_2H_2	$C_2H_2^+$	C_2H^+	C_2^+	CH_2^+
C_2H_2	10,7 / 11,4	17,5 / 17,3	23,1 / 22,7	21,8 / 19,7
C_2H		11,7 / 11,6		
C_2			17,8	
CH_2				16,3

Gaz : C_2H_4	$C_2H_4^+$	$C_2H_3^+$	$C_2H_2^+$	C_2H^+	CH_3^+
C_2H_4	9,9 / 10,5	10,9 / 12,3	13,3 / 13,1	21,3 / 19,2	15,2 / 15,6
C_2H_3		13,1 / 12,1			
C_2H_2			10,7 / 11,4	17,5 / 17,2	
C_2H				11,7 / 11,6	
CH_3					9,8

Gaz : C_2H_6	$C_2H_6^+$	$C_2H_5^+$	$C_2H_4^+$	$C_2H_3^+$	$C_2H_2^+$	C_2H^+
C_2H_6	11,7 / 11,5	12,6 / 12,6	11,3 / 11	15,6 / 14	15,7 / 14	26,4 / 27
C_2H_5		8,3				
C_2H_4			9,9 / 10,5 / 10,6	10,9 / 12,3	13,3 / 13,1	21,3 / 19,2
C_2H_3				13,1 / 12,14		
C_2H_2					10,7 / 11,4	17,5 / 17,3
C_2H						11,7 / 11,6

Expérience / NIST [nis, e,b,d,c]

TABLE 3.2: Seuils d'ionisation expérimentaux mesurés et issus de la littérature.

Avant chaque mesure, la pression résiduelle dans l'enceinte était de 10^{-6} mbar. Dans un premier temps et pour chaque gaz, un spectre large ($\frac{m}{e} = 1 - 100$) était enregistré afin d'identifier les différentes espèces à suivre par la méthode du potentiel d'apparition près du seuil. Pour chaque espèce, un spectre en énergie a permis de déterminer le seuil d'apparition. Le tableau

3.2 représente les seuils expérimentaux en caractère gras comparés aux données du *NIST* en caractère italique.

Les seuils mesurés et ceux de la littérature sont en général proches. Ces seuils permettront de distinguer les molécules mères des fragments pendant l'identification des produits d'érosion chimique des films $a-C:H$. En effet, le seuil d'apparition de chaque espèce $\frac{m}{e}$ suivie par la méthode du potentiel d'apparition près du seuil sera comparé aux seuils d'ionisation directe et aux seuils d'ionisation dissociative des ions $\frac{m}{e}$ présents dans la littérature. A titre d'exemple, si le seuil obtenu correspond au seuil d'ionisation directe d'une espèce comme l'acétylène (11,4 eV pour $C_2H_2^+$ provenant de C_2H_2), l'acétylène est alors identifiée comme molécule mère et si le seuil obtenu correspond au seuil d'ionisation dissociative (par exemple par exemple : 13,3 eV pour $C_2H_2^+$ provenant de C_2H_4), l'acétylène sera considérée comme un fragment dont on connaît la molécule mère (C_2H_4). Dans le cas où les seuils ne peuvent pas être distingués, l'espèce ne peut pas être identifiée.

3.2.2 Identification des produits d'érosion en post-décharge de H_2 :

On a reproduit dans l'enceinte du réacteur *DipRCE* les conditions de post-décharge en adaptant un tube en pyrex d'une longueur de 45 cm et d'un diamètre de 0,5 cm équipé d'une source Surfatron pour générer le plasma. La configuration expérimentale est illustrée sur la figure 3.13.

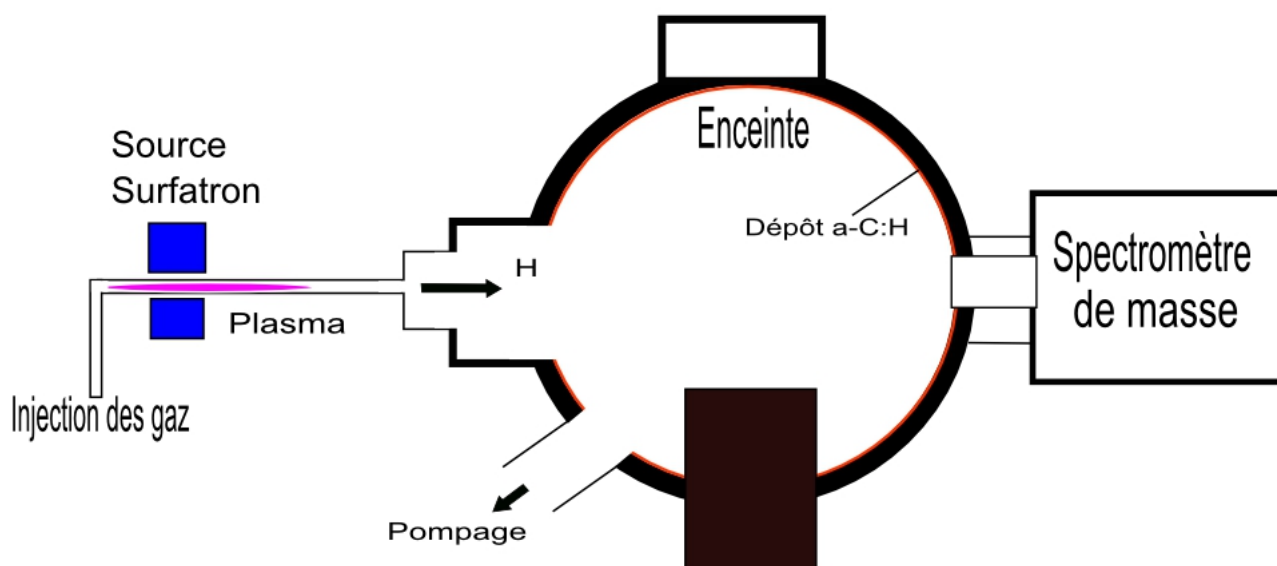


FIGURE 3.13: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détection des produits d'érosion

Afin d'augmenter la surface d'interaction entre H et le dépôt $a-C:H$ et par conséquent la production d'espèces volatiles, les parois du réacteur ont été au préalable recouvertes d'un dépôt $a-C:H$ en plasma de méthane à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr (structure de la couche similaire aux mesures ex-situ effectuées précédemment) et portées à 80°C à l'aide d'une résistance enroulée

autour de l'enceinte et les mesures ont été effectuées en post-décharge de H_2 pur. Avant chaque mesure, la pression résiduelle dans l'enceinte avec ce type de montage était de 10^{-5} mbar. Afin d'identifier les différentes espèces à suivre par la méthode du potentiel d'apparition près du seuil, dans un premier temps un spectre de masse ($\frac{m}{e} = 1 - 100$) est enregistré. Ensuite, les spectres en fonction de l'énergie sont enregistrés pour chaque espèce suivie.

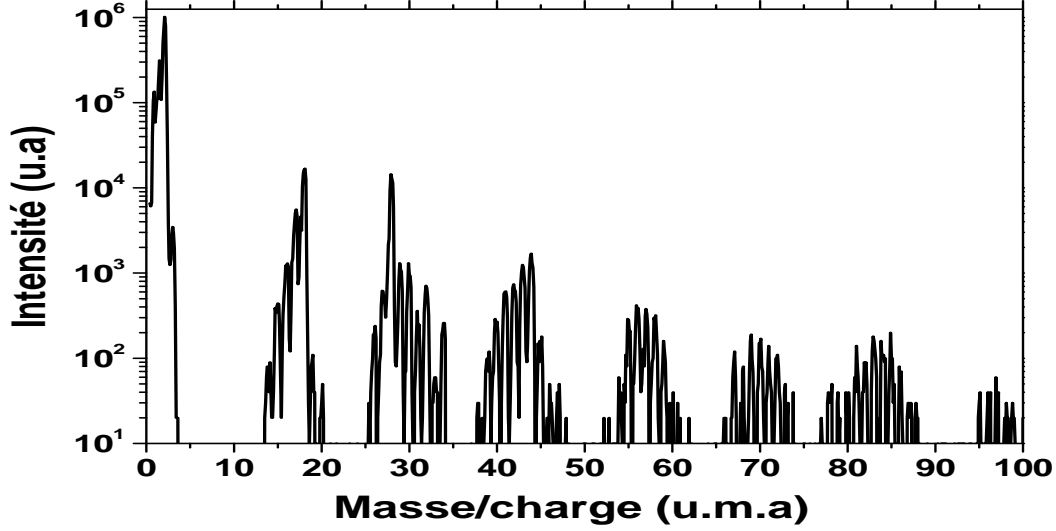
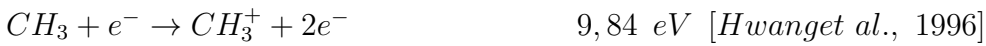


FIGURE 3.14: Spectres de masse des neutres à 20 eV en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$

La figure 3.14 montre un spectre de masse des neutres du plasma obtenus à une énergie de 20 eV en post-décharge de H_2 à 100 W 20 sccm 1 mTorr. On constate la présence des espèces $\frac{m}{e} = 15, 16, 26, 27, 28, 29, 30, 39, 40, 41, 42, 43$ et 44 entre 0 et 50 u.m.a. On remarque également en plus faible intensité la présence d'espèces lourdes (au-delà de 50 u.m.a). On retrouve la pollution résiduelle à la masse $\frac{m}{e} = 17$ (OH), à $\frac{m}{e} = 18$ (H_2O) ainsi qu'à $\frac{m}{e} = 32$ (O_2). Mise à part l'hydrogène, la majorité des espèces détectées proviennent de l'interaction de H avec le dépôt $a-C:H$. Le faible signal des espèces détectées est dû à la faible pression dans le réacteur.

Identification des produits d'érosion CH_x :

Sur la figure 3.15 est représenté le spectre en énergie pour $\frac{m}{e} = 15$. Ce spectre présente deux seuils d'apparition à 10, 8 et **13,7 eV**¹. Ces seuils correspondent respectivement aux seuils des réactions suivantes :



1. Les seuils en gras correspondent aux seuils d'apparition des espèces suivies. Ce sont les premiers seuils lorsqu'il n'y a pas de pyrolyse (spectre plasma ON > spectre plasma OFF). Dans le cas contraire, cela correspond au seuil d'ionisation dissociative. Ces seuils figurent en premier sur le tableau récapitulatif des produits d'érosion présenté à la fin de cette section.

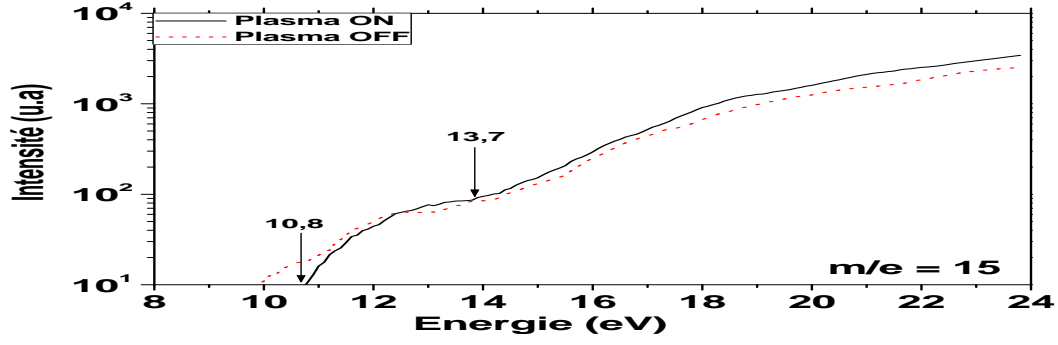


FIGURE 3.15: Spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 15$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{\text{parois}} = 80^\circ C$

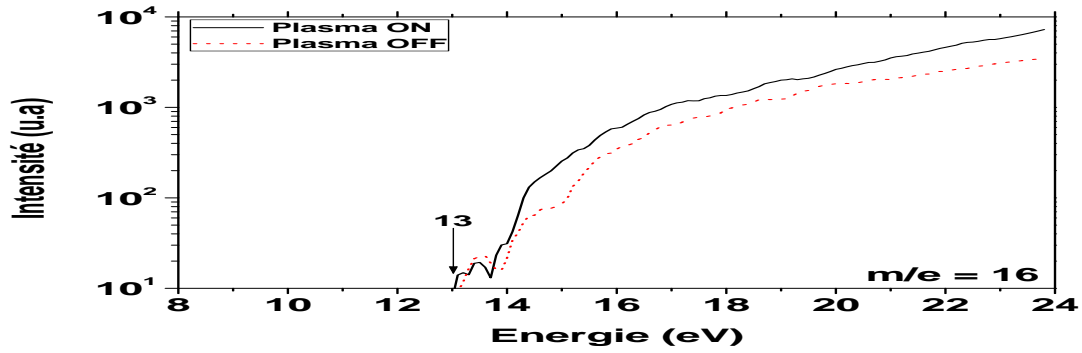


FIGURE 3.16: Spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 16$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{\text{parois}} = 80^\circ C$

Entre 10,8 et 13,7 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 15$ ne provient que de CH_3 et au-delà de 13,7 eV, il peut également provenir de l'ionisation dissociative du méthane (CH_4). Or, lorsqu'on compare le spectre plasma ON avec le spectre plasma OFF (gaz seul), on constate que le spectre Plasma OFF est plus élevé entre 10 et 11,2 eV et les deux spectres coïncident entre 11,2 et 12,5 eV. Il s'agit par conséquent du signal provenant de la pyrolyse de CH_4 sur le filament chaud. Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 15$ provient donc exclusivement du CH_4 .

La figure 3.16 représente le spectre en énergie pour $\frac{m}{e} = 16$. Ce spectre présente un seuil à 13 eV qui correspond au seuil de la réaction suivante :



Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 16$ provient du méthane CH_4 .

Identification des produits d'érosion C_2H_x :

La figure 3.17 montre les spectres en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 26, 27, 28, 29$ et 30.

L'espèce $\frac{m}{e} = 26$ présente quatre seuils, à 11,7, 13,2, 14,1 et 15,2 eV. Les trois premiers seuils correspondent respectivement aux seuils des réactions suivantes :





Entre **11,7** et $13,2 \text{ eV}$, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 26$ ne provient que de l'acétylène C_2H_2 . A partir de $13,2 \text{ eV}$, il peut également provenir de C_2H_4 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 27$ présente deux seuils à **13,9** et $14,8 \text{ eV}$. Le premier seuil correspond au seuil de la réaction suivante :



Entre **13,9** et $14,8 \text{ eV}$, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 27$ provient de C_2H_6 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 28$ présente deux seuils d'apparition à **10,7** et $13,5 \text{ eV}$. De plus, il existe deux ions à $\frac{m}{e} = 28$: $C_2H_4^+$ et CO^+ . Ces seuils d'apparitions correspondent aux seuils des réactions suivantes :



Entre **10,7** et $13,5 \text{ eV}$, il s'agit exclusivement de l'ion $C_2H_4^+$ provenant de la molécule C_2H_4 . A partir de $13,5 \text{ eV}$, il peut également s'agir de l'ion CO^+ à partir de la molécule CO .

L'espèce $\frac{m}{e} = 29$ présente deux seuils d'apparition à $9,8$ et **12 eV** correspondants respectivement aux seuils des réactions suivantes :



Entre $9,8$ et **12 eV**, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 29$ ne provient que de CHO . A partir de **12 eV**, il peut également provenir de C_2H_6 . Or, les signaux entre $9,8 \text{ eV}$ et **12 eV** sont identiques pour les spectres plasma ON et plasma OFF (gaz seul). Il s'agit par conséquent du signal provenant de la pyrolyse de C_2H_6 sur le filament chaud. Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 29$ provient donc exclusivement du C_2H_6 .

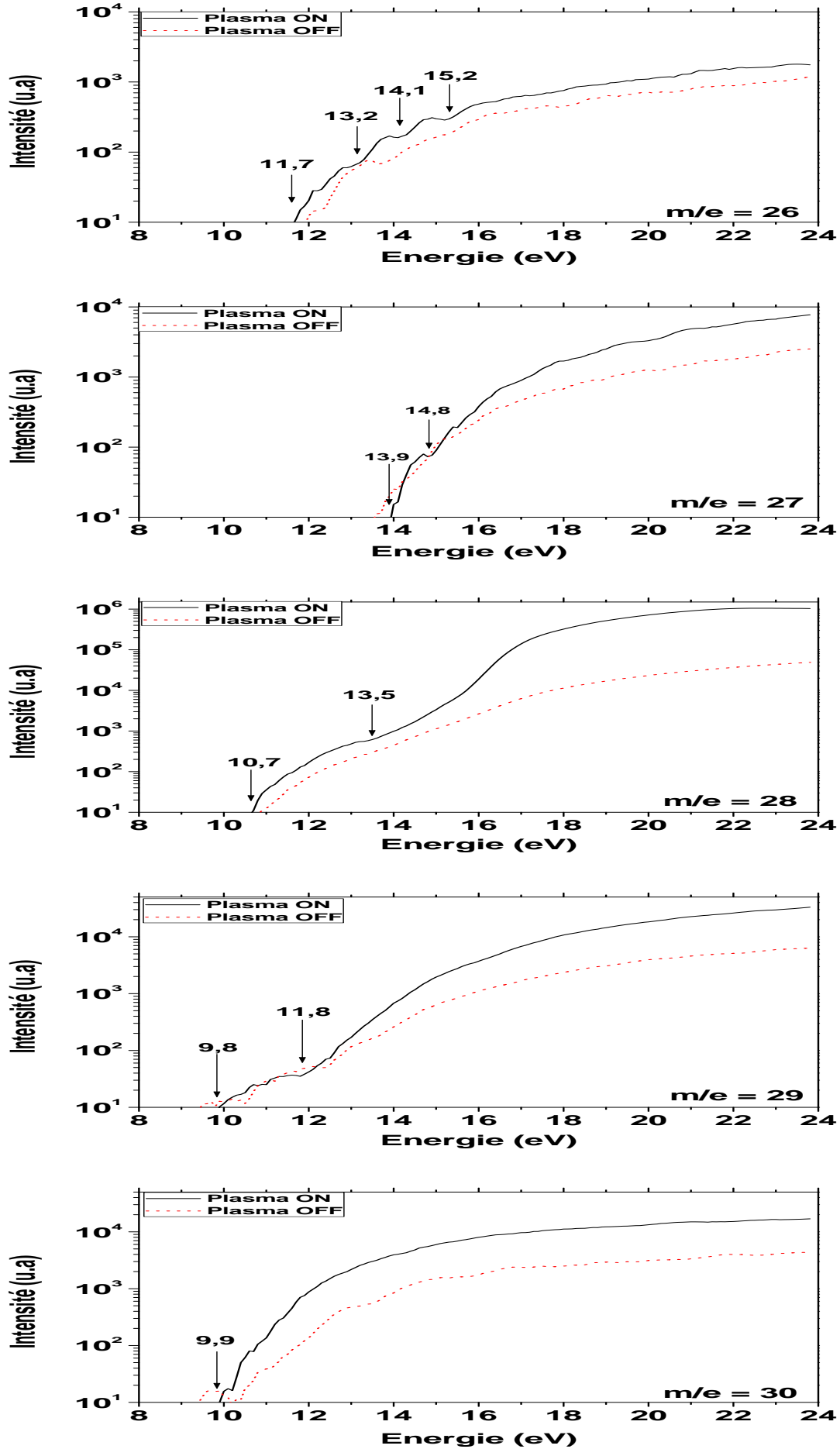


FIGURE 3.17: Spectre en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 26, 27, 28, 29, 30$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$

L'espèce $\frac{m}{e} = 30$ présente un seuil d'apparition à **9,9 eV**. Ce seuil correspond au seuil de la réaction suivante : $C_2H_6 + e^- \rightarrow C_2H_6^+ + 2e^-$ 11 eV [Auet al., 1993]

Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 30$ provient donc de l'éthane C_2H_6 .

Identification des produits d'érosion C_3H_x :

La figure 3.18 montre les spectres en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 39, 40, 41, 42$ et 43 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 39$ présente trois seuils à **11,7**, 12,8 eV et 15 eV. Les deux premiers seuils correspondent aux seuils des réactions suivantes :



Le troisième seuil peut correspondre à $C_3H_3^+$ provenant d'une molécule plus lourde non identifiée. Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 39$ ne provient que de la molécule C_3H_4 jusqu'à 12,8 eV. A partir de 12,8 eV, il peut également provenir de C_3H_6 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 40$ présente trois seuils à **10,4**, 11,6 eV et 13,1 eV. Les deux premiers seuils correspondent aux seuils des réactions suivantes :



Le troisième seuil peut correspondre à $C_3H_4^+$ provenant d'une molécule plus lourde non identifiée. Entre **10,4** et 11,6 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 40$ provient de la molécule C_3H_4 . A partir de 11,6 eV, il peut également provenir de C_3H_6 .

Les espèces $\frac{m}{e} = 41, 42$ et 43 présentent des seuils d'apparition à **12,1**, **9,6** et **10,2 eV** respectivement. Ces seuils correspondent aux seuils des réactions suivantes :



On en conclut que :

- Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 41$ provient de la molécule C_3H_6 .
- Entre **9,6** et 12 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 42$ provient de la molécule C_3H_6 .
- Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 43$ provient de la molécule C_3H_8 .

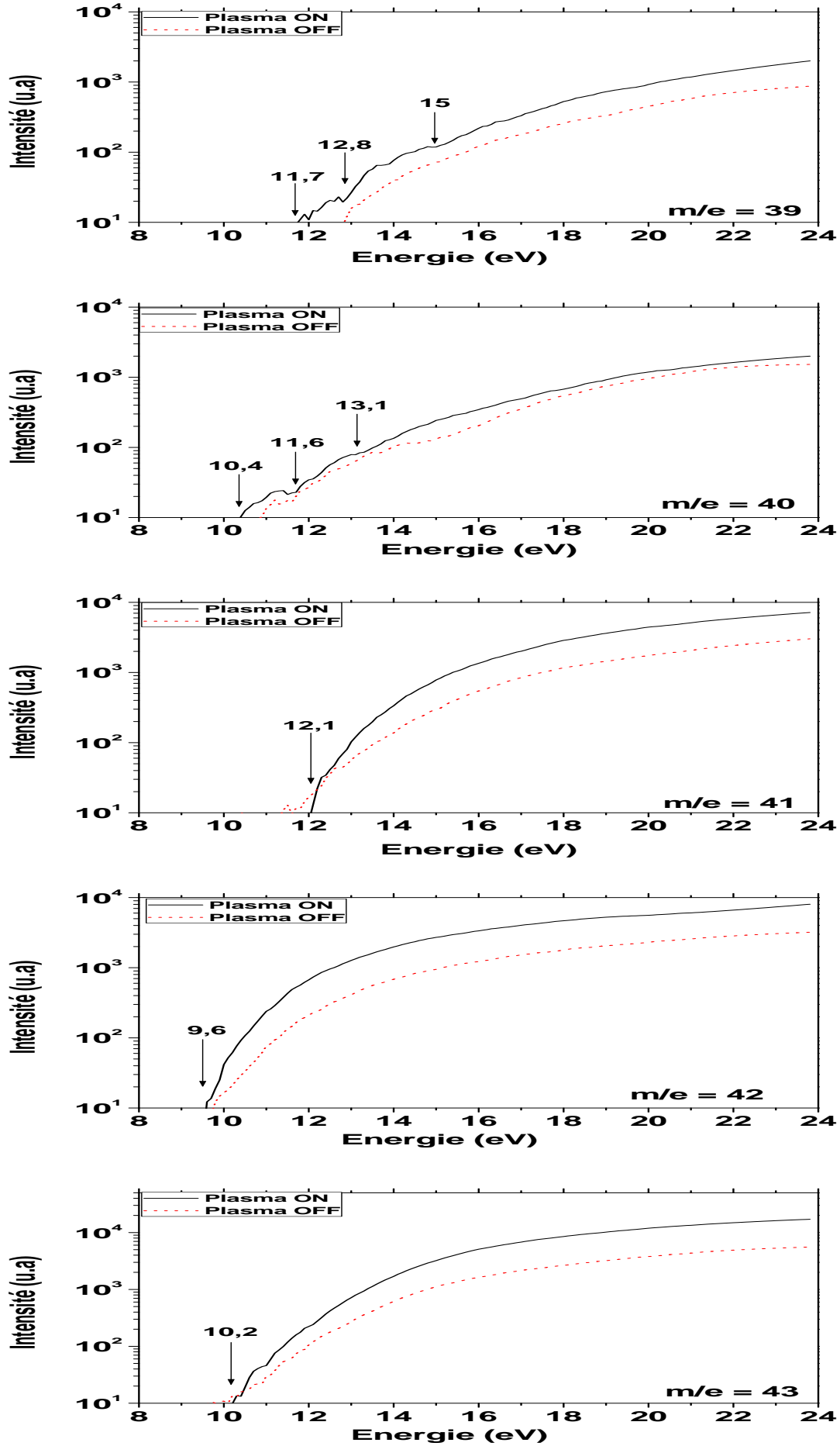


FIGURE 3.18: Spectre en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 39, 40, 41, 42, 43$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$

La figure 3.19 montre le spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 44$ qui présente deux seuils à **9,9** et 13,5 eV. Or, il existe deux ions possibles : l'ion $C_3H_8^+$ et l'ion CO_2^+ . Leurs seuils d'ionisation correspondent aux réactions suivantes :



Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 44$ provient de la molécule C_3H_8 jusqu'à 13,5 eV.

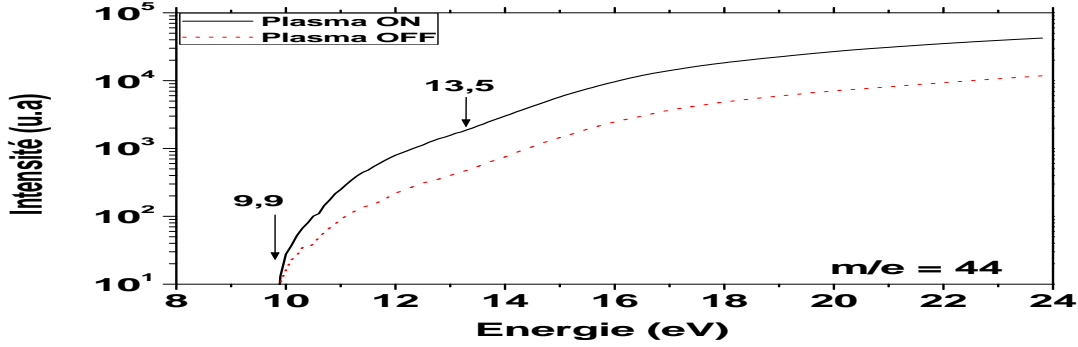


FIGURE 3.19: Spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 44$ en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$

Le tableau 3.3 résume les produits d'érosion et leurs molécules d'origine identifiés par spectrométrie de masse en post-décharge de H_2 .

Masse (u.m.a)	Ions détectés	Molécule d'origine	Energie
15	CH_3^+	CH_4	$E > 13,7 \text{ eV}$
16	CH_4^+	CH_4	$E > 13 \text{ eV}$
26	$C_2H_2^+$	C_2H_2	$11,7 < E < 13,2 \text{ eV}$
27	$C_2H_3^+$	C_2H_6	$13,9 < E < 14,8 \text{ eV}$
28	$C_2H_4^+$	C_2H_4	$10,7 < E < 13,5 \text{ eV}$
29	$C_2H_5^+$	C_2H_6	$E > 12 \text{ eV}$
30	$C_2H_6^+$	C_2H_6	$E > 9,9 \text{ eV}$
39	$C_3H_3^+$	C_3H_4	$11,7 < E < 12,8 \text{ eV}$
40	$C_3H_4^+$	C_3H_4	$10,4 < E < 11,6 \text{ eV}$
41	$C_3H_5^+$	C_3H_6	$E > 12,1 \text{ eV}$
42	$C_3H_6^+$	C_3H_6	$9,6 < E < 12 \text{ eV}$
43	$C_3H_7^+$	C_3H_8	$E > 10,2 \text{ eV}$
44	$C_3H_8^+$	C_3H_8	$9,9 < E < 13,5 \text{ eV}$

TABLE 3.3: Produits d'érosion d'un film $a-C:H$ par H

Les produits d'érosion que nous avons identifiés sont en accord avec les résultats de Vietzke et al. [Vietzke et al., 1987], et avec ceux plus récents de Zecho et al. [Zecho et al., 2001] et Mech et al. [Mech et al., 1997]. Cependant ces auteurs n'ont pas identifié les molécules mères des fragments. On remarque que l'érosion forme des espèces volatiles saturées (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8)

et insaturées (C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6). Ceci signifie que H ne réagit pas forcément avec les liaisons de carbone sp^2 . Nous avons déterminé les pourcentages de ces espèces à partir de leurs densités relatives en prenant en considération leurs sections efficaces pour la condition (100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$). Les résultats sont reproduits sur le tableau 3.4. On remarque que le méthane est le produit dominant avec plus de 50%. On note également que l'acétylène est presque absent avec moins de 1%.

La distribution des produits d'érosion d'une couche $a-C:H$ par H obtenue par Zecho et al. [Zecho et al., 2001] est de (34 – 49 – 15%) correspondant respectivement aux C_1 , C_2 et C_3 avec 2% d'espèces plus lourdes. On note également l'absence d'acétylène dans sa distribution. De plus, cette distribution est obtenue pour une couche de faible épaisseur (16 nm), plus réactive justifiant la présence d'espèces lourdes et moins de méthane. Ces résultats montrent que les conditions de post-décharge (H seul) ne sont pas favorables à la formation d'acétylène.

Masse (u.m.a)	Produit d'érosion	Pourcentage	Pourcentage par C_x
16	CH_4	53,7%	53,7%
26	C_2H_2	0,5%	
28	C_2H_4	15,2%	24%
30	C_2H_6	8,3%	
40	C_3H_4	1,7%	
42	C_3H_6	16,6%	22,3%
44	C_3H_8	4%	

TABLE 3.4: Pourcentages des produits d'érosion en post-décharge de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$

En considérant le schéma de l'érosion proposé précédemment, la production d'espèces volatiles s'obtient par rupture de la liaison $\sigma C_{surface} - CH_3$. Il s'en suit qu'on ne devrait observer que des radicaux parmi les produits d'érosion. Or, ce n'est pas le cas. Les espèces détectées par spectrométrie de masse sont majoritairement des molécules saturées. En effet, il n'est pas exclu que ces espèces soient le résultat de la recombinaison de radicaux désorbés de la surface avec les atomes d'hydrogène près de la surface. De plus, des espèces radicalaires comme CH_3 , C_2H_3 ou C_2H_5 mais aussi C_3H_3 et C_3H_7 peuvent facilement réagir avec H pour former des espèces saturées plus stables. La recombinaison d'un radical méthyle proche de la surface a déjà été proposé dans la littérature [Vietzke and Philipps, 1989] :



Nous pouvons donc supposer que ces réactions de recombinaisons suivent des schémas similaires :



Il est donc possible que les produits d'érosion soient les radicaux que l'on vient de citer. Leur recombinaison proche de la surface participe à la formation d'espèces saturées.

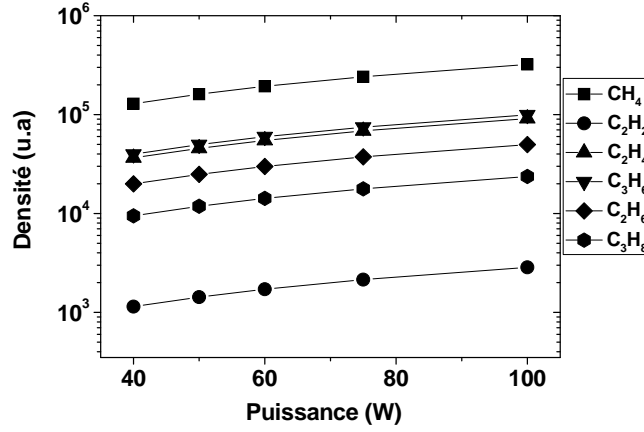


FIGURE 3.20: Evolution des espèces CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 en fonction de la puissance en post-décharge de H_2 à 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$

D'après cette identification, nous sommes en mesure de suivre en fonction des paramètres plasma les molécules CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 par la méthode du potentiel d'apparition près du seuil à partir du suivi des masses 16, 26, 28, 30, 40, 42 et 44 respectivement.

3.2.3 Effet de la puissance sur la production d'espèces volatiles :

L'érosion dépend de la puissance qui fixe le flux de H arrivant à la surface du film $a-C:H$ et contrôle le taux d'érosion. Afin d'étudier l'influence de la puissance sur les produits d'érosion, on a suivi ces espèces en post-décharge de H_2 en fonction de la puissance en chauffant à $80^\circ C$ les parois du réacteur *DipRCE* préalablement recouvertes d'un dépôt $a-C:H$ en plasma de CH_4 à 100 W, 1 mTorr, 20 sccm.

La figure 3.20 montre l'évolution des densités relatives des espèces CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 en fonction de la puissance en post-décharge de H_2 . On observe une augmentation de la densité des espèces suivies avec la puissance jusqu'à 80 W puis une saturation. Cette évolution peut être corrélée à l'évolution du flux de H à la surface de la couche en fonction de la puissance (cf figure 3.2). En effet, l'augmentation du nombre d'atomes d'hydrogène qui arrivent à la surface augmente la vitesse d'érosion et par conséquent la production d'espèces volatiles.

3.3 Modèle 0D :

Ce modèle permet de calculer un taux d'érosion ER en fonction de la température du substrat et du flux d'hydrogène à la surface. Il prend en compte les mécanismes de base qui conduisent à l'érosion. Il est basé sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- **Hyp1** : les recombinaisons en surface $H + H \rightarrow H_2$ ne sont pas prises en compte dans la mesure où ces deux atomes quittent la surface sans former d'espèces volatiles hydrocarbonées (produits de l'érosion).
- **Hyp2** : l'atome d'hydrogène qui se fixe sur une liaison pendante sans briser une liaison $C - C$ ne participe pas activement à l'érosion même s'il cède de l'énergie à la surface. C'est pour cette raison que ce processus n'est pas pris en compte.
- **Hyp3** : seul l'atome d'hydrogène qui se lie à la surface avec un atome de carbone en brisant une liaison $C - C$ est pris en compte. Cette réaction qui requiert une énergie d'activation E_a permet de libérer des liaisons carbonées susceptibles d'accueillir d'autres atomes d'hydrogène pour former des espèces volatiles qui pour quitter la surface ont besoin d'une faible énergie de désorption $E_{dés}$.
- **Hyp4** : on considère un seul scénario d'érosion possible (le dominant) comme par exemple celui de la désorption du CH_3 en considérant que CH_4 détecté par spectrométrie de masse est le résultat de la recombinaison de CH_3 avec un atome de H proche de la surface [Vietzke et al., 1987].

En considérant que l'érosion est proportionnelle à la densité de sites d'accueil de H à la surface n_H et à la fréquence de désorption des espèces volatiles $\nu_{dés}$, la vitesse d'érosion ER peut s'écrire comme une fonction du temps et de la température du substrat :

$$ER(t, T) = A \frac{n_H(t, T)}{\tau_{dés}(T)} = B \frac{n_{Cbonds}(1 - \theta(t, T))}{\tau_{dés}(T)}$$

$$\nu_{dés} = \frac{1}{\tau_{dés}(T)}$$

avec n_{Cbonds} le nombre de liaisons C-C dans le film, $\theta(t)$ le taux de recouvrement de ces liaisons, A et B sont des constantes et $\tau_{dés}$ est le temps caractéristique de la désorption des espèces volatiles qui est activée thermiquement :

$$\tau_{dés}(T) = \tau_{dés0} \cdot \exp\left(\frac{E_{dés}}{kT}\right)$$

On peut exprimer ainsi l'évolution temporelle de n_H :

$$\frac{dn_H}{dt} = -n_{Cbonds} \frac{d\theta(t, T)}{dt} = \phi_H \cdot p_H \cdot \theta(t, T) - \frac{n_{Cbonds}(1 - \theta(t, T))}{\tau_{dés}(T)}$$

Où ϕ_H est le flux d'hydrogène à la surface du film et p_H la probabilité qu'un atome d'hydrogène chimisorbe sur une liaison C-C également activée thermiquement :

$$p_H = p_{H0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

L'expression de la vitesse d'érosion dans le régime stationnaire ($ER=V_\infty$) peut alors s'écrire sous la forme :

$$V_\infty = B \cdot \frac{n_{Cbonds} \cdot \phi_H \cdot p_H}{n_{Cbonds} + \phi_H \cdot p_H \cdot \tau_{dés}}$$

L'équation nous amène à évaluer chaque terme du dénominateur à la recherche des cas limites pour en tirer un résultat physique :

1.

$$n_{Cbonds} \ll \phi_H \cdot p_H \cdot \tau_{dés} \Rightarrow V_\infty = C \cdot n_{Cbonds} \cdot \tau_{dés0}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{dés}}{kT}\right)$$

2.

$$n_{Cbonds} \gg \phi_H \cdot p_H \cdot \tau_{dés} \Rightarrow V_\infty = C \cdot \phi_H \cdot p_{H0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

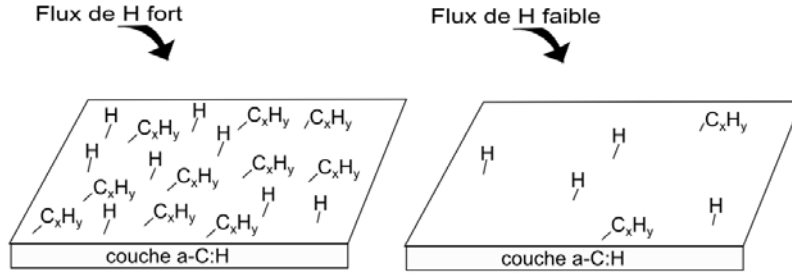


FIGURE 3.21: Schéma des cas limites pour l'érosion selon le modèle

La figure 3.21 présente une interprétation de ces deux cas limites pour l'érosion. Le premier cas correspond à un flux de H fort où la surface est saturée en H et en espèces C_xH_y formées à la surface. Dans ces conditions, l'érosion est limitée par la désorption des espèces formées à la surface. C'est la raison pour laquelle dans l'expression de V_∞ , il apparaît un terme lié à la désorption $\tau_{dés0}$ avec une énergie de désorption $E_{dés}$. Le deuxième cas correspond à un faible flux de H avec une surface où il y a peu de H liée et par conséquent peu d'espèces C_xH_y formées à la surface. L'érosion est dans ce cas limitée par le flux de H qui apparaît dans l'expression de V_∞ avec une énergie d'activation E_a .

Dans nos conditions expérimentales, on peut supposer :

- $p_H = 1$ (tout atome d'hydrogène qui arrive à la surface est chimisorbé).
- ϕ_H est inférieur à $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- $\tau_{dés}(T) = \frac{1}{\nu_{dés}} = 10^{-11} \text{ s}$ [Erradi et al., 2010]

Il s'en suit que :

$$\phi_H \cdot p_H \cdot \tau_{dés} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-2} \ll n_{Cbond} \quad (\text{surface non saturée en H})$$

Si on considère que dans nos couches, il y a au moins une liaison CC par nm^2 , la condition 2 est vérifiée. On a donc :

$$V_\infty = C \cdot \phi_H \cdot p_{H0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

La vitesse d'érosion dans le régime permanent est proportionnelle au flux de H (ϕ_H) à température constante et dépend exponentiellement de la température à ϕ_H constant.

Afin de comparer cette expression issue du modèle aux résultats expérimentaux, on trace V_∞ issu de l'expérience en échelle logarithmique pour deux flux d'hydrogène différents ($1, 6 \cdot 10^{14}$ et

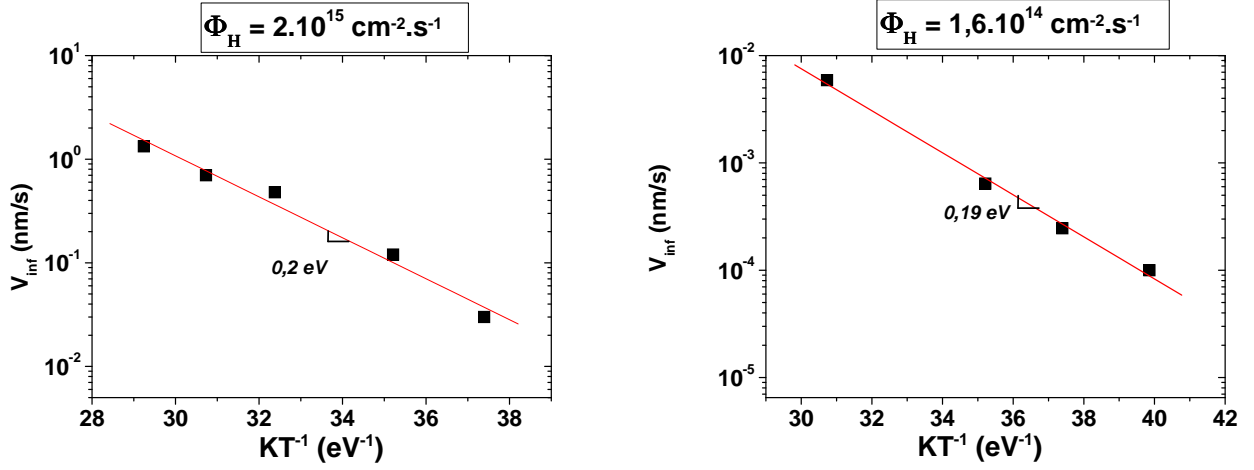


FIGURE 3.22: Taux d'érosion en fonction de $\frac{1}{kT}$ pour deux flux de H différents

$20.10^{14} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) en fonction de l'inverse de kT , la pente de la droite nous permet d'estimer l'énergie d'activation E_a (cf figure 3.22).

Deux observations importantes peuvent être rapportées : La première observation concerne l'énergie d'activation E_a , on constate qu'on a la même pour les deux conditions de flux : $E_a = 0,19 - 0,2 \text{ eV}$. L'énergie d'activation que nous avons estimée est proche de celle rapportée par Mutsukura et al. [Mutsukura, 2000] ($0,12 \text{ eV}$) et par Zecho et al. [Zecho et al., 2001] ($0,5 \text{ eV}$) en considérant comme ces auteurs que le méthyle CH_3 est le produit d'érosion dominant d'après les travaux de Vietzke et al [Vietzke et al., 1987]. Il est intéressant de comparer les valeurs expérimentales trouvées aux énergies d'activations relatives à l'interaction de H avec les liaisons $C - C$ σ et π . Pour cela, on utilisera comme Kim et Boudart [Kim and Boudart, 1991] l'approximation Hirschfelder [Hirschfelder, 1941] qui stipule qu'une réaction exothermique $A + BC \Rightarrow AB + C$ ne nécessite qu'une énergie $E = 0,055 * E_{B-C}$ où E_{B-C} est l'énergie de liaison de la molécule BC . Pour que l'atome d'hydrogène brise une liaison $C - C$ σ et π ($3,69$ et $2,82 \text{ eV}$), l'énergie nécessaire est de $0,2$ et $0,15 \text{ eV}$ respectivement [Erradi et al., 2010]. Le pourcentage de liaisons π dans les couches $a-C:H$ que nous avons utilisées est très inférieur à celui des liaisons σ (section 3.1.1). Plus nombreuses, ce sont les liaisons σ que l'hydrogène brisera pour former des espèces volatiles. Cette énergie d'activation est probablement dépendante du type de matériau $a-C:H$ soumis au flux de H et évoluera en fonction du type de liaisons (hybridations) majoritaires. Cette énergie d'activation est en accord avec l'expression que donne le modèle pour V_{∞} en fonction de la température. La deuxième observation remet en cause la proportionalité de V_{∞} avec le flux de H prédire par le modèle. En effet, selon la figure 3.22, lorsqu'on augmente le flux d'un facteur 10 environ, V_{∞} augmente d'un facteur 100. Il se peut qu'un processus important ait été négligé. Afin de le vérifier, l'identification des produits volatiles issus de l'interaction du deutérium avec les couches $a-C:H$ nous permettra mieux comprendre les interactions qui ont lieu lors de l'érosion.

3.4 Identification des produits d'érosion en post-décharge de $Ar - D_2$:

Afin de distinguer dans les produits d'érosion C_xH_y les atomes d'hydrogène présents dans le dépôt $a-C:H$ de ceux provenant du gaz, nous allons identifier les produits d'érosion issus de l'interaction de D avec les films $a-C:H$ en supposant comme beaucoup d'auteurs [Vietzke, 2002, Vietzke et al., 1999] que l'interaction de H et D avec le carbone est similaire. Ces espèces volatiles sont ensuite comparées avec celles issues de l'interaction de H avec le film $a-C:H$. Pour cela, nous avons utilisé un mélange gazeux $Ar - D_2$ (98% - 2%) dans la même configuration que précédemment (tube et Surfatron). Par contre, le tube en pyrex est plus long et se prolonge au centre de l'enceinte. Ce dernier s'emboîte dans un tube métallique dont l'intérieur est tapissé d'un dépôt $a-C:H$ préalablement déposé dans le réacteur *DipRCE*. Ce tube est chauffé à $170^\circ C$ pour augmenter la production d'espèces volatiles. Pour améliorer la captation du flux vers le détecteur du spectromètre de masse, nous avons ajouté un tube en pyrex de 4 cm de diamètre à la sortie du tube métallique. La configuration expérimentale est illustrée sur la figure 3.23.

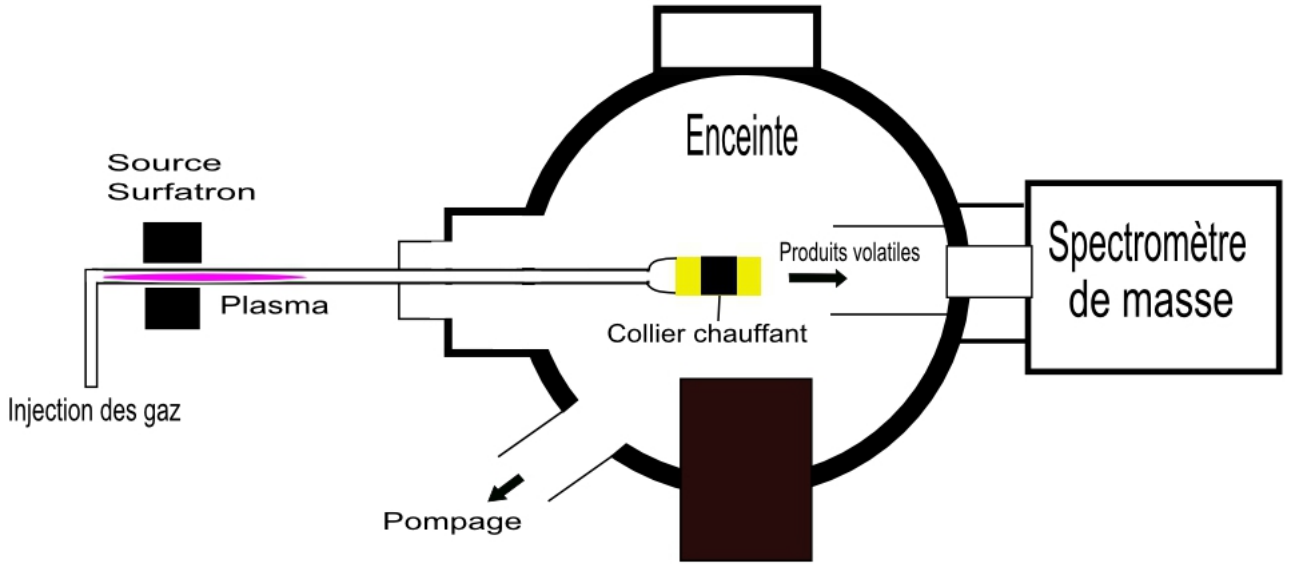


FIGURE 3.23: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détection des produits d'érosion en post-décharge de $Ar - D_2$

La figure 3.24 montre un spectre de masse des neutres en post-décharge d' $Ar - D_2$ à 100 W , $0,3\text{ L/min}$, $T_{tube} = 170^\circ C$, $0,6\text{ Torr}$. On observe comme pour la post-décharge de H_2 les espèces dominantes C_{1-3} entre 0 et 50 u.m.a et des espèces plus lourdes C_{4-7} d'intensité plus faible. Entre 0 et 50 u.m.a , on observe les espèces $\frac{m}{e} = 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20$ pour les C_1 , les espèces $\frac{m}{e} = 26, 27, 28, 29, 30, 31$ et 32 pour les C_2 et les espèces $\frac{m}{e} = 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49$ et 50 pour les C_3 .

Les ions possibles pour les espèces C_{1-3} sont reportées dans le tableau 3.5. On remarque qu'il existe différentes combinaisons. On remarque que l'érosion n'est pas spécifique car par exemple

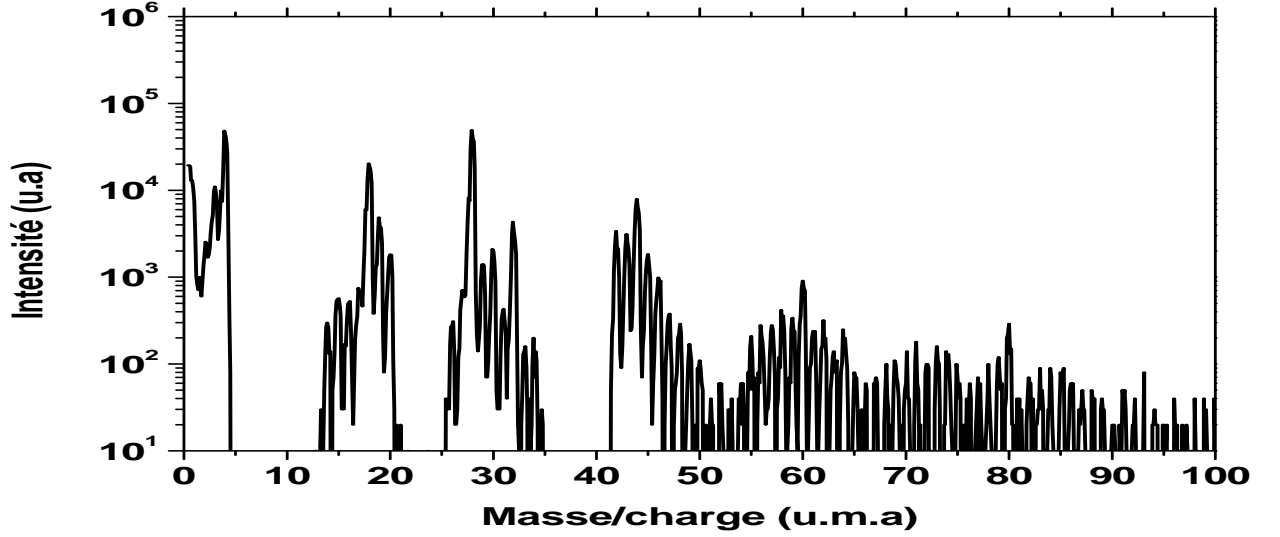


FIGURE 3.24: Spectre de masse des neutres à 20 eV en post-décharge d' $Ar - D_2$ à 100 W 0,3 L/min $T_{tube} = 170^\circ C$

$Ar - D_2$
Masse 14 : CD^+
Masse 15 : CDH^+
Masse 16 : CD_2H^+ - CD_2 - CH_2D
Masse 17 : CD_2H^+ - CH_3D
Masse 18 : $CD_2H_2^+$ - CD_3^+ - H_2O^+
Masse 19 : CD_3H^+
Masse 20 : CD_4^+
Masse 26 : C_2D^+
Masse 27 : C_2DH^+
Masse 28 : $C_2DH_2^+$ - $C_2D_2^+$ - CO^+
Masse 29 : $C_2D_2H^+$ - $C_2DH_3^+$
Masse 30 : $C_2D_3^+$ - $C_2D_2H_2^+$ - $C_2DH_4^+$
Masse 31 : $C_2D_3H^+$ - $C_2D_2H_3^+$ - $C_2D_1H_5^+$
Masse 32 : $C_2D_4^+$ - $C_2D_3H_2^+$ - $C_2D_2H_4^+$ - $C_2DH_6^+$ - O_2^+
Masse 43 : $C_3D_yH_z^+$ avec $y = 3, 2, 1$ et $z = 1, 3, 5$
Masse 44 : $C_3D_yH_z^+$ avec $y = 4, 3, 2, 1$ et $z = 0, 2, 4, 6$ - CO_2^+
Masse 45 : $C_3D_yH_z^+$ avec $y = 4, 3, 2, 1$ et $z = 1, 3, 5, 7$
Masse 46 : $C_3D_yH_z^+$ avec $y = 5, 4, 3, 2, 1$ et $z = 0, 2, 4, 6, 8$
Masse 47 : $C_3D_yH_z^+$ avec $y = 5, 4, 3, 2, 1$ et $z = 1, 3, 5, 7, 9$
Masse 48 : $C_3D_yH_z^+$ avec $y = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ et $z = 0, 2, 4, 6, 8, 10$
Masse 49 : $C_3D_yH_z^+$ avec $y = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ et $z = 1, 3, 5, 7, 9, 11$
Masse 50 : $C_3D_yH_z^+$ avec $y = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1$ et $z = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$

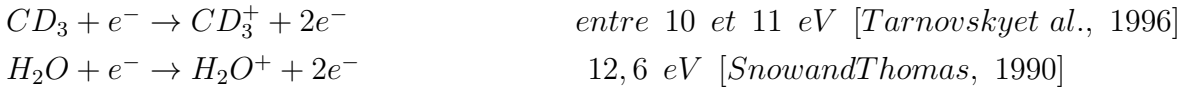
TABLE 3.5: Molécules issues de l'érosion du dépôt $a-C:H$ en post-décharge de $Ar - D_2$

pour une molécule C_1 saturée, elle peut former CH_4 , CDH_3 , CD_2H_2 , CD_3H et CD_4 . Afin d'identifier les différentes espèces, on utilisera comme précédemment la méthode du potentiel d'apparition près du seuil. Certains seuils ne figurent pas dans la littérature. On tentera d'iden-

tifier ces espèces en faisant une analogie avec celles identifiées en post-décharge d'hydrogène. De plus, l'interaction du deutérium avec le dépôt $a-C:H$ peut conduire à la production des molécules D_2 et HD par recombinaison à la surface et à la formation de liaisons C-D. Ceci favorise la création d'une couche modifiée plutôt riche en deutérium et pauvre en hydrogène [Oehrlein et al., 2010]. On peut donc privilégier un schéma qui donne les combinaisons $C_xH_yD_z$ contenant majoritairement des atomes de deutérium. Dans ce qui va suivre l'identification des espèces sera basé sur ce schéma.

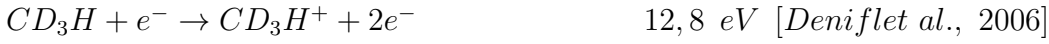
Identification des produits d'érosion CD_xH_y :

La figure 3.25 montre les spectres en fonction de l'énergie des espèces $\frac{m}{e} = 18, 19$ et 20 . L'espèce $\frac{m}{e} = 18$ présente deux seuils à **10,8** et **12,5 eV**. Ces seuils correspondent respectivement aux seuils des réactions suivantes :



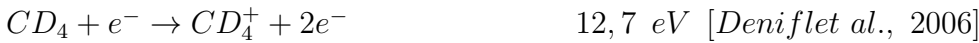
On peut conclure qu'entre **10,8** et **12,5 eV**, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 18$ provient de CD_3 . A partir de **12,5 eV**, il peut également provenir de la molécule H_2O .

L'espèce $\frac{m}{e} = 19$ présente un seuil d'apparition à **12,4 eV** correspondant au seuil de la réaction suivante :



Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 19$ provient de CD_3H .

L'espèce $\frac{m}{e} = 20$ présente un seuil d'apparition à **12,6 eV** correspondant au seuil de la réaction suivante :



Le signal détecté à $\frac{m}{e} = 20$ provient de CD_4 . Cette molécule a été observée par différents auteurs pendant le bombardement d'une surface de graphite par les ions D^+ [Vietzke et al., 1987, Erents et al., 1976].

Identification des produits d'érosion $C_2D_xH_y$:

La figure 3.26 montre le spectre en fonction de l'énergie des espèces $\frac{m}{e} = 28, 29, 30$ et 31 . L'espèce $\frac{m}{e} = 28$ présente deux seuils, à **11,3** et **13,7 eV**. Ces seuils correspondent aux seuils des réactions suivantes :



Entre **11,3** et **13,7 eV**, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 28$ provient de la molécule C_2D_2 . A partir de **13,7 eV**, il peut également provenir de CO .

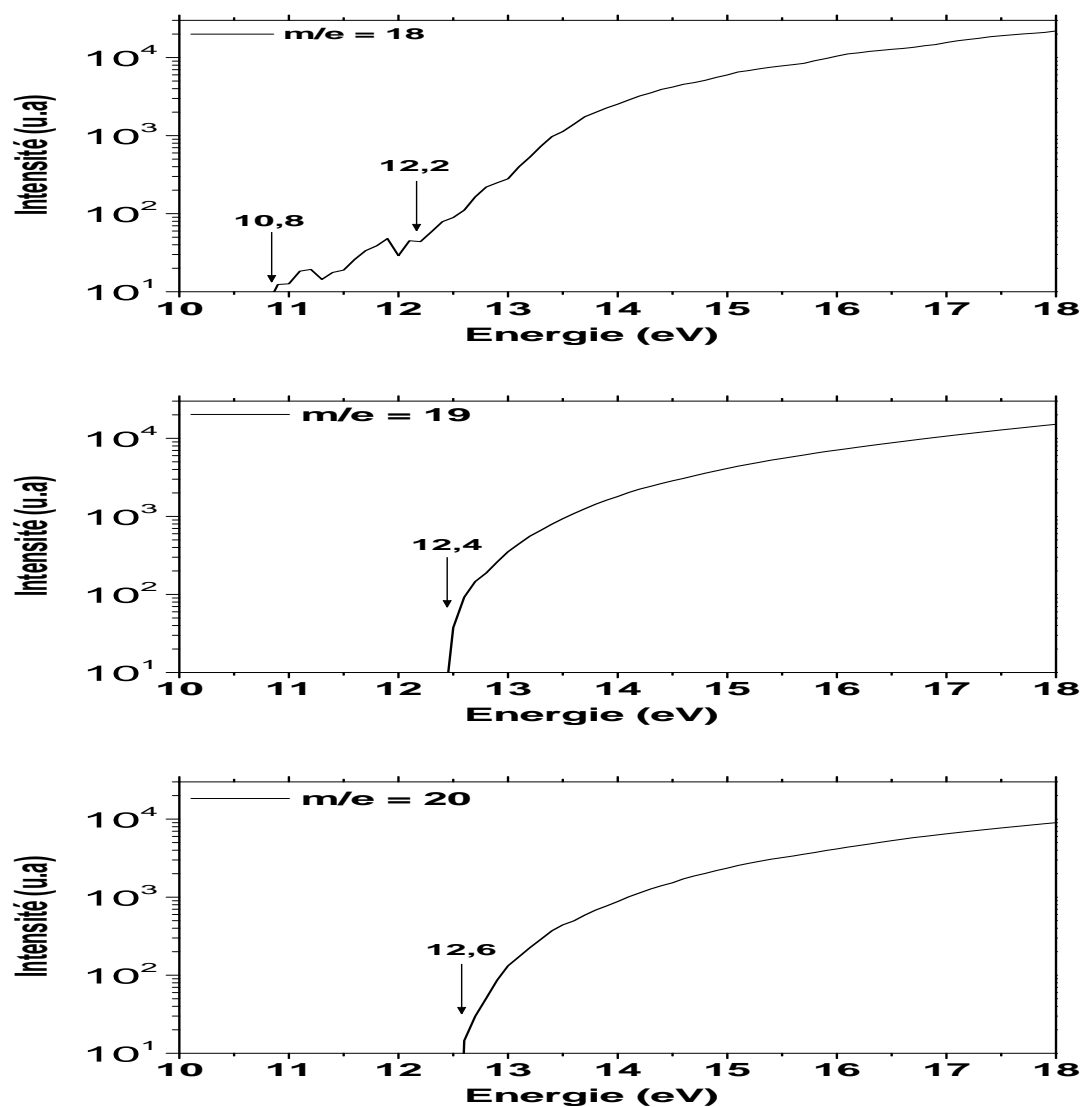
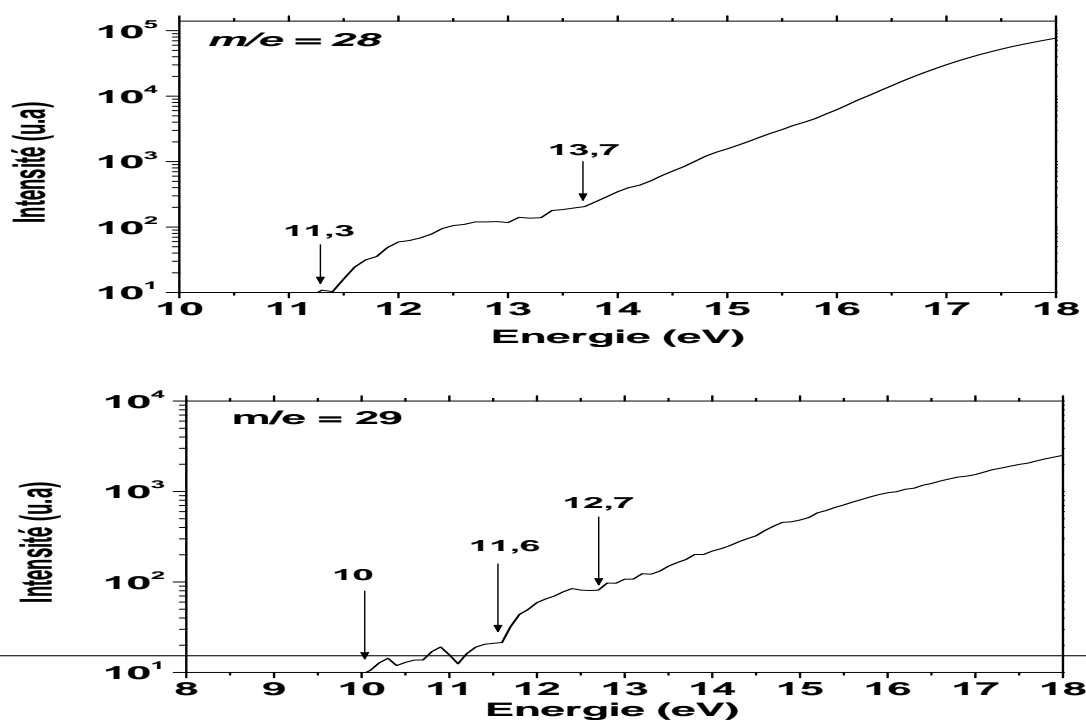


FIGURE 3.25: Spectres en fonction de l'énergie pour les espèces $\frac{m}{e} = 18, 19$ et 20 en post-décharge d' $Ar - D_2$ à 100 W - $0,3\text{ L/min}$ - $T_{tube} = 170^\circ\text{C}$ - $0,6\text{ Torr}$



L'espèce $\frac{m}{e} = 29$ présente trois seuils à **10**, 11,6 et 12,7 eV. Le premier seuil correspond au seuil de la réaction suivante :



Entre **10** et 11,6 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 29$ provient de CHO . Si on considère qu'il n'y a pas d'effet isotopique dans l'ionisation à l'image des seuils égaux des ions $C_2D_2^+$ et $C_2H_2^+$ à partir de C_2D_2 et C_2H_2 respectivement ou encore $C_2HD_2^+$ et $C_2DH_2^+$ à partir de $C_2D_2H_2^+$ (14,1 eV [Botter, 1966]). On peut donc supposer qu'à partir de 11,6 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 29$ peut également provenir de $C_2D_2H^+$ provenant d'une molécule plus lourde à l'image de $C_2H_3^+$ provenant de C_2H_4 (12,3 eV).

L'espèce $\frac{m}{e} = 30$ présente également trois seuils à **9,9**, 11,6 et 12,6 eV. Le premier seuil correspond au seuil de la réaction suivante :



Entre **9,9** et 11,6 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 30$ provient de $C_2D_2H_2$. On note également que les seuils d'ionisation directe de ce dernier et de l'éthylène C_2H_4 sont identiques.

L'espèce $\frac{m}{e} = 31$ présente deux seuils à **10,7** et 12,4 eV. Ces seuils correspondent aux seuils des réactions suivantes :



Entre **10,7** et 12,4 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 31$ provient de C_2D_3H .

Identification de certains produits d'érosion C_3D_x : La figure 3.27 montre les spectres en fonction de l'énergie des espèces $\frac{m}{e} = 43, 44, 45$ et 46. L'espèce $\frac{m}{e} = 43$ présente trois seuils d'apparition à **10,8**, 11,4 et 13,4 eV. Le premier seuil correspond au seuil de la réaction suivante :



Entre **10,8** et 11,4 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 43$ provient de C_3HD_3 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 44$ présente deux seuils à **10,4** et 13,6 eV. Ces seuils correspondent aux seuils des réactions suivantes :



Entre **10,4** et 13,6 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 44$ provient de la molécule C_3D_4 . A partir de 13,6 eV, l'ion $\frac{m}{e} = 44$ peut également correspondre à l'ion CO_2 provenant de la molécule CO_2 .

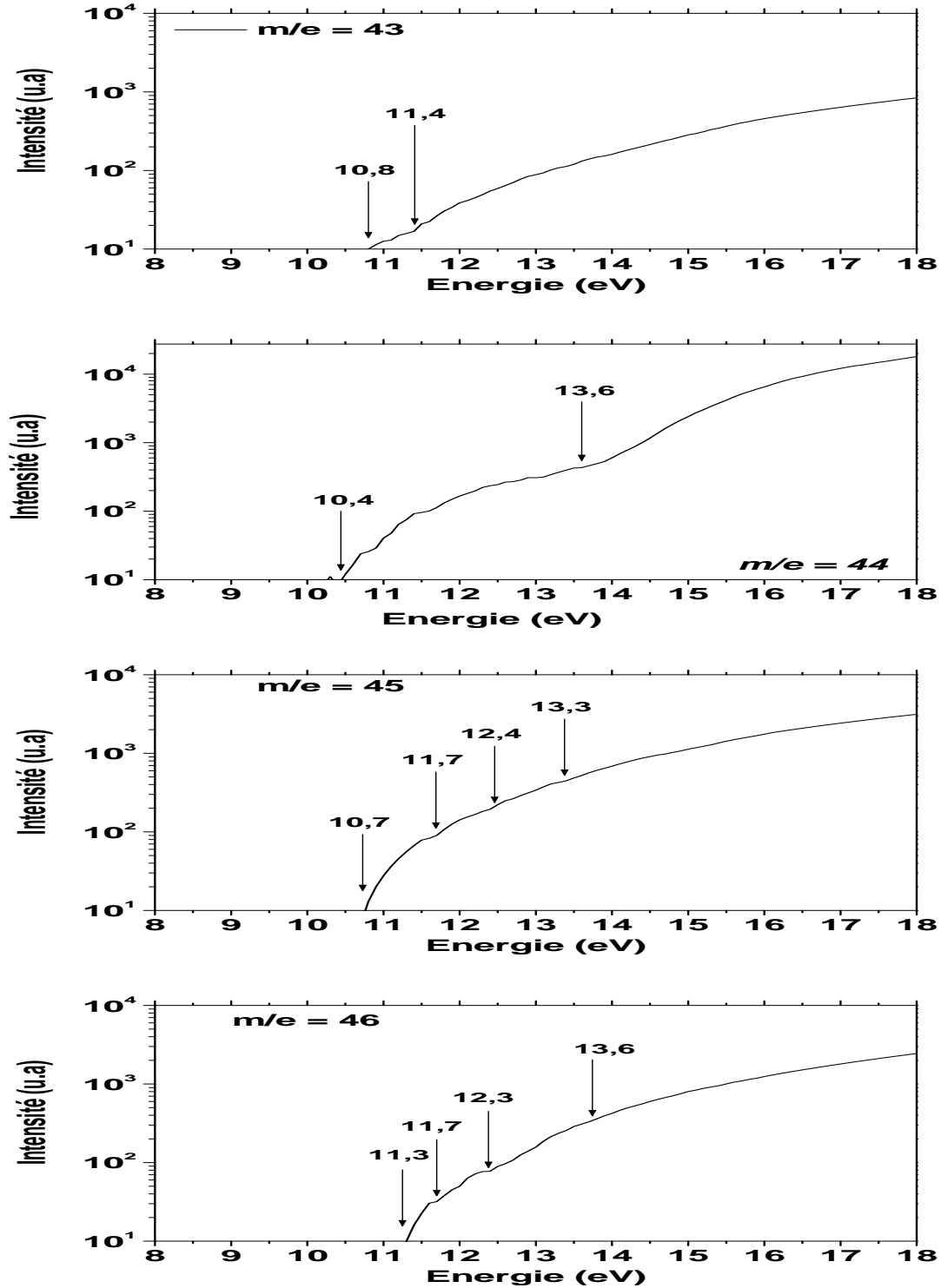


FIGURE 3.27: Spectres en fonction de l'énergie $\frac{m}{e} = 43, 44, 45$ et 46 en post-décharge d' $Ar - D_2$ à 100 W - $0,3\text{ L/min}$ - $T_{tube} = 170^\circ\text{C}$ - $0,6\text{ Torr}$

L'espèce $\frac{m}{e} = 45$ présente quatre seuils d'apparition à **10,7**, **11,7**, **12,4** et **13,3 eV**. L'espèce $\frac{m}{e} = 46$ présente également quatre seuils d'apparition à **11,3 eV**, **11,7**, **12,3** et **13,6 eV**. A $\frac{m}{e} = 45$ et 46 peuvent correspondre les ions $C_3HD_4^+$ et $C_3D_5^+$ respectivement. Or, ce sont des radicaux et nous n'avons pas détecté de radical en post-décharge de H_2 . Nous pouvons donc conclure qu'entre **10,7** et **11,7 eV**, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 45$ peut provenir de $C_3HD_4^+$ à partir

d'une molécule plus lourde et entre **11,3** et $11,7 \text{ eV}$, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 46$ peut provenir de $C_3D_5^+$ à partir d'une molécule plus lourde.

3.4.1 Comparaison entre les produits d'érosion en post-décharge de $Ar - H_2/D_2$:

La figure 3.28 montre deux spectres de masse des neutres en post-décharge de $Ar - H_2$ et $Ar - D_2$ à 100 W - 170°C - 1 L/min - $0,6 \text{ Torr}$. On observe la même distribution de pics décalée du fait de la différence de masse entre les deux isotopes. On note la présence d'un nombre plus élevé d'espèces en post-décharge de $Ar - D_2$. En effet, en plus des espèces correspondants à celles identifiées en post-décharge de H_2 , on remarque la présence de nouvelles espèces qui contiennent les deux isotopes. On a identifié CD_3 , CD_3H et CD_4 parmi les C_1 , C_2D_2H parmi les C_2 et C_3D_4 parmi les C_3 . Ces résultats sont en accord avec ceux de Yamada et al. [Yamada, 1990] qui a observé ces espèces mixtes suite à l'interaction des ions H_3^+ et D_3^+ avec une cible de graphite chauffée à 500°C . On observe également que les intensités correspondants aux mêmes espèces C_xH_y et C_xD_y sont proches.

Le tableau 3.6 récapitule l'identification des produits d'érosion en post-décharge de H_2 et D_2/Ar .

$Ar - D_2 / a-C:H$		$H_2 / a-C:H$	
Ion	molécule d'origine	Ion	molécule d'origine
$\frac{m}{e} = 18 : CD_3^+$	CD_3 ($10,8 < E < 12,5 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 15 : CH_3^+$	CH_4 ($E > 13,7 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 19 : CD_3H^+$	CD_3H ($E > 12,4 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 16 : CH_4^+$	CH_4 ($E > 13 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 20 : CD_4^+$	CD_4 ($E > 12,6 \text{ eV}$)		
		$\frac{m}{e} = 26 : C_2H_2^+$	C_2H_2 ($11,7 < E < 13,2 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 28 : C_2D_2^+$	C_2D_2 ($11,3 < E < 13,7 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 27 : C_2H_3^+$	C_2H_6 ($13,9 < E < 14,8 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 29 : C_2D_2H^+$	non identifiée ($E > 11,6 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 28 : C_2H_4^+$	C_2H_4 ($10,7 < E < 13,5 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 30 : C_2D_3^+$	$C_2D_2H_2$ ($9,9 < E < 11,6 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 29 : C_2H_5^+$	C_2H_6 ($E > 12 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 31 : C_2D_3H^+$	C_2D_3H ($10,7 < E < 12,4 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 30 : C_2H_6^+$	C_2H_6 ($E > 9,9 \text{ eV}$)
		$\frac{m}{e} = 39 : C_3H_3^+$	C_3H_4 ($11,7 < E < 12,8 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 43 : C_3HD_3^+$	C_3HD_3 ($10,8 < E < 11,4 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 40 : C_3H_4^+$	C_3H_4 ($10,4 < E < 11,6 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 44 : C_3D_4^+$	C_3D_4 ($10,4 < E < 13,6 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 41 : C_3H_5^+$	C_3H_6 ($E > 12,1 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 45 : C_3D_4H^+$	non identifiée ($10,7 < E < 11,7 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 42 : C_3H_6^+$	C_3H_6 ($9,6 < E < 12 \text{ eV}$)
$\frac{m}{e} = 46 : C_3D_5^+$	non identifiée ($11,3 < E < 11,7 \text{ eV}$)	$\frac{m}{e} = 43 : C_3H_7^+$	C_3H_8 ($E > 10,2 \text{ eV}$)
		$\frac{m}{e} = 44 : C_3H_8^+$	C_3H_8 ($9,9 < E < 13,5 \text{ eV}$)

TABLE 3.6: Molécules issues de l'érosion d'un film $a-C:H$ en post-décharge de H_2 et $D_2 - Ar$

D'après ces observations, il apparaît que les deux isotopes forment les mêmes espèces pendant l'érosion du film $a-C:H$. L'observation du pic de la molécule HD à 3 u.m.a en post-décharge de $Ar - D_2$ met en évidence une recombinaison à la surface par le mécanisme d'Eley-Rideal, un résultat en accord avec la littérature [Biener et al., 2000] favorisant la création d'une couche modifiée riche en deutérium [Oehrlein et al., 2010] et par conséquent la formation de produits d'érosion contenant essentiellement du deutérium tel que CD_4 et d'autres contenant également

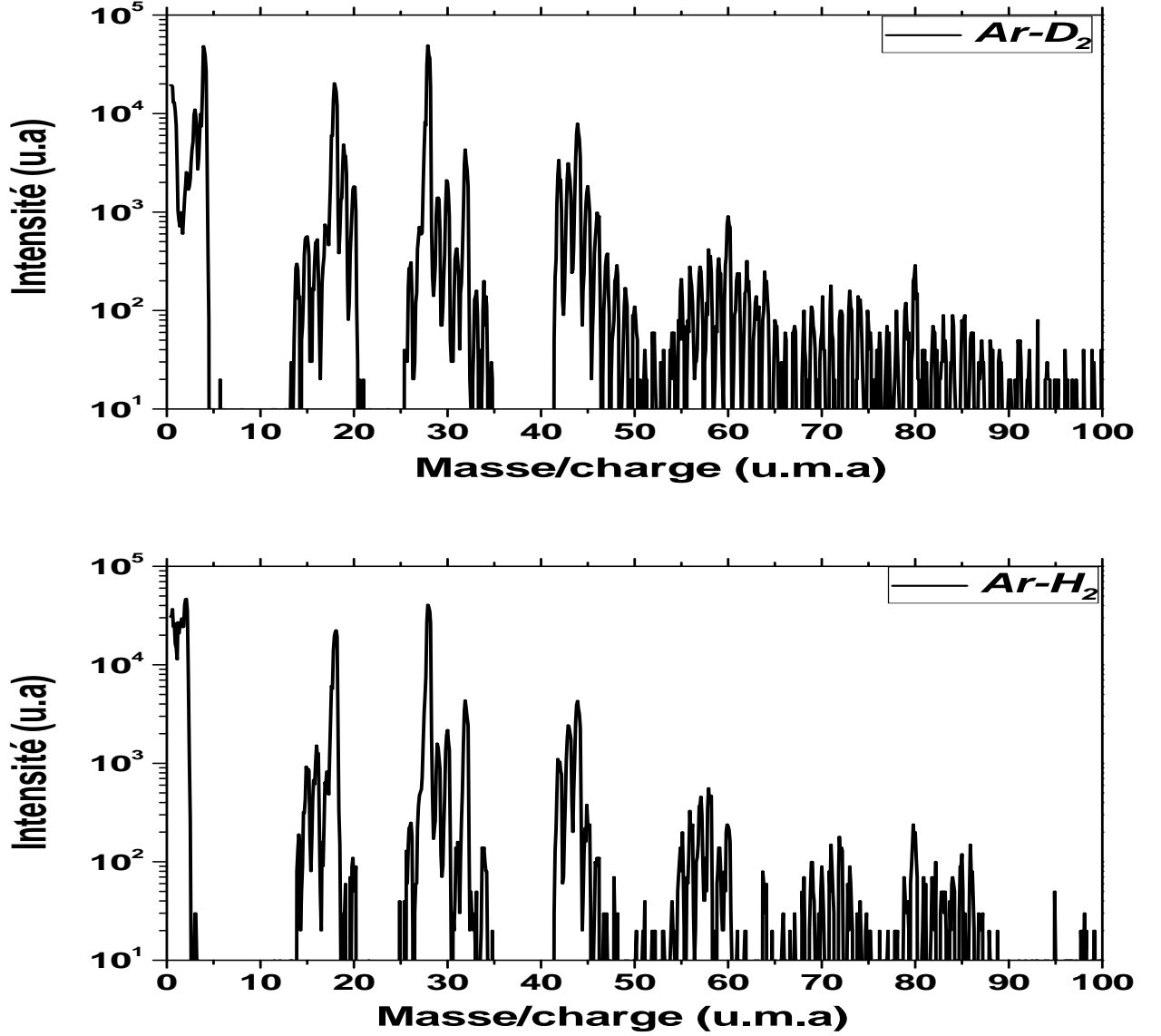


FIGURE 3.28: Spectres de masse des neutres à 20 eV en post-décharge de $Ar - D_2$ et $Ar - H_2$ à 100 W 1 L/min 0,6 Torr $T_{tube} = 170^\circ C$

de l'hydrogène comme CD_3H . Ainsi, l'érosion est contrôlée par les atomes provenant du gaz. La formation d'espèces riches en deutérium met en évidence l'importance des recombinaisons à la surface. Ceci indique que l'érosion n'est pas limitée par la désorption des espèces activée par l'énergie libérée lors des réactions de recombinaison. Par conséquent, l'érosion est limitée par le flux de H arrivant à la surface comme prédit par le modèle. La non proportionnalité entre le flux de H et la vitesse d'érosion dans le régime permanent pourrait avoir comme cause éventuelle une simple surestimation du flux de H.

On suppose que le taux de recombinaison est constant à température constante et on considère que le flux total ϕ arrivant à la surface est une somme de deux flux : un flux ϕ_R dédié à la recombinaison et un flux ϕ_1 dédié à la formation de liaisons CH avec la couche. Si on augmente le flux total d'environ un facteur 10, le flux ϕ_1 augmentera d'environ un facteur 100

(cf schéma 3.29). La vitesse d'érosion V_∞ dans le régime permanent serai donc proportionnelle au flux ϕ_{i1} qui tient compte des recombinaisons.

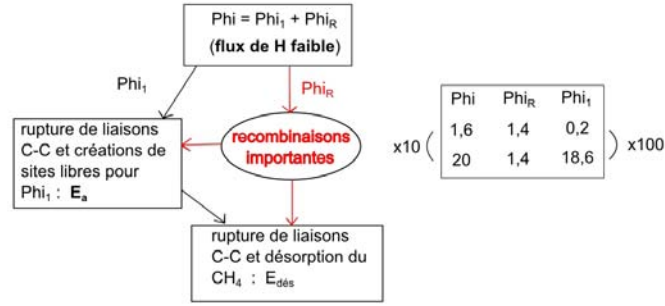


FIGURE 3.29: Schéma sur l'importance de la recombinaison dans l'érosion

Le modèle donne effectivement une expression simple mais cohérente de la vitesse d'érosion V_∞ en fonction de la température et du flux de H.

$$V_\infty \propto \phi_{i1} \cdot e^{\frac{E_a}{k_B T}}$$

3.4.2 Effet de la puissance sur la production d'espèces volatiles :

Afin d'étudier l'influence de la puissance sur les produits d'érosion en post-décharge d' $Ar - D_2$, on a suivi les espèces CD_3H , CD_4 et C_3D_4 en post-décharge de $Ar - D_2$ en fonction de la puissance en chauffant à $100^\circ C$ le tube métallique préalablement recouvert d'un dépôt $a-C:H$ en plasma de CH_4 à 100 W, 1 mTorr, 20 sccm.

La figure 3.30 montre l'évolution de l'intensité des espèces CD_3H et CD_4 en post-décharge de $Ar - D_2$ à 20 sccm - 0,6 Torr et $T_{tube} = 100^\circ C$ en fonction de la puissance. On observe une augmentation de la densité des espèces suivies jusqu'à 70 W puis une saturation. On constate

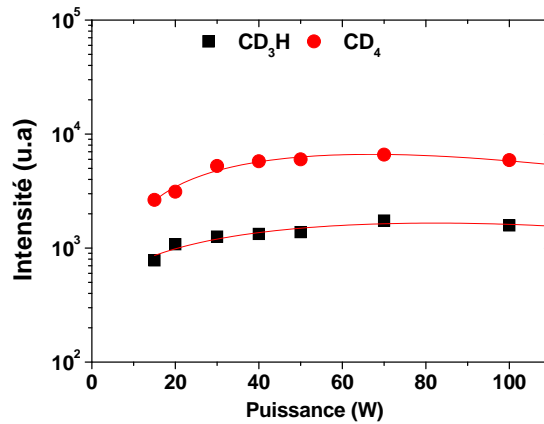


FIGURE 3.30: Evolution des espèces CD_3H , CD_4 et C_3D_4 en fonction de la puissance en post-décharge de $Ar - D_2$ à 20 sccm 0,6 Torr et $T_{tube} = 100^\circ C$

la même évolution que celle observée pour les produits d'érosion en post-décharge en fonction de la puissance (cf figure 3.2.3). Comme précédemment l'augmentation du nombre d'atomes de deutérium arrivant à la surface augmente la vitesse d'érosion et la production d'espèces volatiles.

3.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, l'érosion des couches $a-C:H$ a été étudiée en post-décharge où l'espèce réactive principale est l'hydrogène atomique. L'hydrogénation et la recombinaison de H à la surface ont été identifiées comme mécanismes de base induisant la modification de la couche $a-C:H$ sur une faible épaisseur liée à la diffusion de H dans la couche jusqu'à son érosion. Les mesures FTIR ont mis en évidence une hydrogénation préférentielle des liaisons de carbone sp^2 pendant l'érosion. Les espèces volatiles issues de l'érosion ont été identifiées par spectrométrie de masse comme étant majoritairement des espèces saturées (CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8). Nous avons remarqué la prédominance du méthane et l'absence de l'acétylène. L'élaboration d'un modèle simple qui donne une expression de la vitesse d'érosion V_∞ dans le régime permanent a permis de prédire des cas limites et une énergie d'activation E_a pour l'érosion. Cette énergie a été ensuite déterminée expérimentalement à 0,2 eV et correspond à celle nécessaire à H pour briser une liaison CC. Le modèle a également prédit que la vitesse d'érosion V_∞ est proportionnelle au flux de H. Ceci a été contredit par l'expérience et l'identification des produits d'érosion des couches $a-C:H$ par les atomes de deutérium a mis en évidence l'importance des recombinaisons (négligées dans le modèle) par la formation d'espèces C_xD_y et d'autres $C_xH_yD_z$. L'existence d'espèces contenant les deux isotopes montre que l'érosion n'est pas sélective et peut former des espèces volatiles avec l'hydrogène en provenance du gaz comme de la couche. Par contre, la forte proportion de deutérium dans les produits volatiles montre que les recombinaisons à la surface sont importantes. Ceci indique que l'érosion n'est pas limitée par la désorption des espèces mais par le flux de H arrivant à la surface de la couche. En prenant en compte l'existence d'un flux dédié à la recombinaison, il est apparu que la vitesse d'érosion V_∞ dans le régime permanent est proportionnelle à la différence entre le flux total et le flux lié aux recombinaisons. Nous avons également suivi l'évolution de différents produits d'érosion en fonction de la puissance en post-décharge d'hydrogène et de deutérium. Leur évolution est identique à celles du flux de H en fonction de la puissance confirmant la dépendance en flux de H de l'érosion.

Chapitre 4

Etude expérimentale de l'érosion des couches $a-C:H$ en plasma RCE de H_2

Dans ce chapitre, l'étude de l'érosion se poursuit à basse pression en plasma de H_2 dans le réacteur *DipRCE*. Dans ce cas, l'érosion est induite par les atomes et les ions hydrogène. Comme nous l'avons vu auparavant, l'hydrogénation conduit à la formation d'espèces volatiles à la surface. Nous amorçons donc cette étude par l'analyse de l'hydrogénation d'une couche $a-C:H$ pendant un plasma de H_2 en utilisant la spectroscopie *FTIR*. Ensuite, les résultats sont comparés avec ceux obtenus en post-décharge afin de mettre en évidence le rôle joué par les ions H^+ du plasma dans ce processus. Les produits de l'érosion sont identifiés par spectrométrie de masse en utilisant la technique du potentiel d'apparition près du seuil. Puis, nous suivrons ces espèces en fonction de la température et temps de résidence. Enfin, nous proposons des schémas sur l'érosion des couches $a-C:H$ par l'hydrogène.

4.1 Hydrogénation d'une couche $a-C:H$ en plasma de H_2 :

Comme nous l'avons dit auparavant, l'interaction de l'hydrogène avec la couche $a-C:H$ conduit à la modification de la couche. Nous avons également précisé le caractère exothermique de l'hydrogénation et de la recombinaison de H à la surface des couches carbonées [Hamza et al., 1990, Jariwala et al., 2009, Bachellerie, 2008]. La spectroscopie *FTIR* est utilisée afin de caractériser cette phase de modification du film $a-C:H$ qui précède la phase d'érosion. Pour cela, un traitement à basse température a été choisi conduisant à une cinétique plus lente de la modification de la surface. L'échantillon positionné sur le porte-substrat chauffé à $60^\circ C$ est au potentiel flottant. Il est soumis à un plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr.

La figure 4.1.(a) montre les spectres *FTIR* normalisés à l'épaisseur dans la bande d'absorption des liaisons CH et la concentration de H lié de couches $a-C:H$ à différents temps de traitement en plasma RCE de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{substrat} = 60^\circ C$. Mise à part l'échantillon

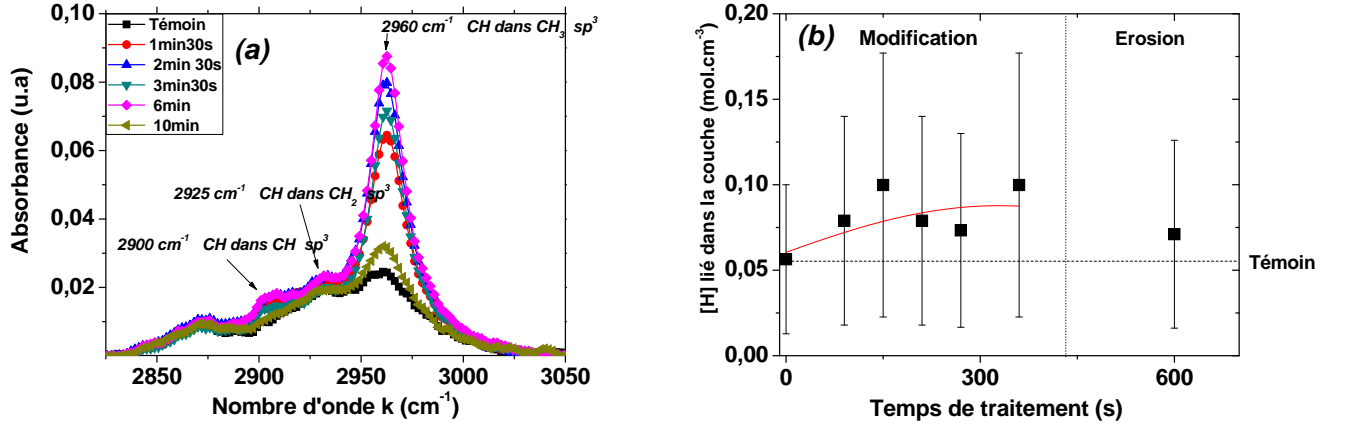


FIGURE 4.1: Spectres FTIR, concentration de H lié et épaisseurs érodées pour différentes durées de traitement d'une couche $a\text{-C:H}$ en plasma de H_2 à 100 W 20 sccm 1 mTorr $T_{\text{substrat}} = 60^\circ\text{C}$

traité pendant 10 min (partiellement érodé cf figure (c)), pour tous les autres, on observe une augmentation très importante du pic à 2960 cm^{-1} avec le temps de traitement. Ceci indique qu'il se forme des groupements méthyles à la surface du matériau au fur et à mesure de l'hydrogénation de la couche. La baisse significative de ce même pic pour l'échantillon partiellement érodé montre qu'il existe une corrélation entre la diminution d'épaisseur (érosion de la couche) et celles des groupements méthyles à la surface. On note également une augmentation des pics à 2900 et 2925 cm^{-1} [Shinohara et al., 2008, Steckel et al., 2002]. Ceci montre que l'hydrogénation est progressive en formant dans un premier temps des liaisons CH puis CH_2 et enfin CH_3 [Pan and Yang, 1990]. Toutefois, la modification du spectre en plasma de H_2 est beaucoup plus marquée qu'en post-décharge. Ceci indique que l'hydrogénation est plus importante en plasma qu'en post-décharge (cf figure 3.12). Il n'est pas exclu que cette hydrogénation plus efficace en plasma soit le résultat du bombardement ionique de la surface. En effet, la pulvérisation de la surface par les ions H^+ crée des défauts rendant cette dernière plus réactive [Vietzke et al., 1989, Haasz et al., 1987, Veprek et al., 1977]. Les atomes d'hydrogène viennent se lier sur ces sites et former des liaisons CH . De plus, on observe une augmentation de la concentration de H lié avec le temps de traitement jusqu'à une valeur constante de $[H]$ (cf figure (b)). On note également que la concentration de H lié pour l'échantillon partiellement érodé est plus élevée que celle dans l'échantillon témoin. Ceci met en évidence la diffusion de H dans la couche modifiée précédant la phase d'érosion.

En considérant que H^+ est l'ion majoritaire dans la décharge, l'énergie des ions a été estimée à partir de la valeur de T_e mesurée par sonde de Langmuir. Elle est en moyenne de $1,4\text{ eV}$ [Lieberman and Lichtenberg, 2005]. A partir de cette énergie, et en effectuant une série d'hypothèses, on peut estimer une longueur de diffusion pour l'hydrogène dans la couche $a\text{-C:H}$ pendant un plasma de H_2 .

Considérons une couche $a\text{-C:H}$ où la distance moyenne entre les couches atomiques est de 2 Å . On suppose également que le proton peut parcourir en moyenne 2 couches d'atomes avant

de briser une liaison $C - C$ et que l'énergie nécessaire pour briser une liaison $C - C$ est de $0,2 \text{ eV}$. Dans ce cas, l'ion H^+ peut diffuser sur une profondeur de $2,8 \text{ nm}$. Cette longueur grossièrement estimée nous permet de faire une comparaison avec l'épaisseur E_m déterminée en post-décharge. En considérant l'hydrogénation plus importante de la couche $a-C:H$ en plasma de H_2 , cela peut justifier une longueur de diffusion plus importante dans ce cas. En effet, plus le nombre de liaison CH est important dans la couche et plus son érosion sera rapide.

On a résumé les étapes de l'érosion des couches $a-C:H$ par l'hydrogène sur le schéma de la figure 4.2. L'hydrogénation s'effectue progressivement jusqu'à la formation de groupements méthyles à la surface (étapes 1-3). Lorsque la recombinaison agit avant l'adsorption du deuxième hydrogène (étape 2), cela conduit à la formation de H_2 et d'une liaison pendante. Par contre, lorsqu'elle a lieu proche d'un groupement méthyle à la surface, elle induit sa désorption conduisant à l'érosion de la couche. Il faut noter que ce schéma de l'érosion ne considère que la désorption du méthyle CH_3 car nous avons remarqué qu'il est dominant en post-décharge. Or, l'érosion produit également des espèces plus lourdes pour lesquels des schémas seront présentés par la suite.

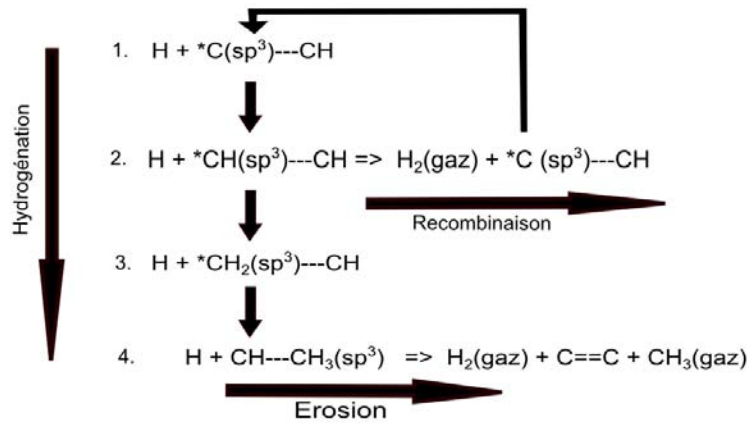


FIGURE 4.2: Schéma de l'érosion

L'hydrogénation permet une préparation de la couche à l'érosion et la libération d'espèces hydrocarbonées de la surface vers la phase gaz.

Nous allons identifier les produits d'érosions en plasma de H_2 par spectrométrie de masse.

4.2 Identification des produits d'érosion en plasma *RCE* de H_2 :

Afin d'identifier les produits d'érosion en plasma de H_2 , nous avons suivi la même procédure qu'en post-décharge (section 3.2.1). Avant chaque mesure, la pression résiduelle dans l'enceinte était de 10^{-6} mbar . Dans un premier temps, un spectre large ($\frac{m}{e} = 1 - 100$) est enregistré afin d'identifier les différentes espèces à suivre par la méthode du potentiel d'apparition près du seuil. Le plasma est généré par la source dipolaire et les parois du réacteur ont été au préalable

recouvertes d'un dépôt $a\text{-}C:H$ en plasma de méthane à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr . Les parois ont été portées à 80°C afin d'augmenter la production d'espèces volatiles. Le schéma de la figure 4.3 illustre la configuration expérimentale utilisée.

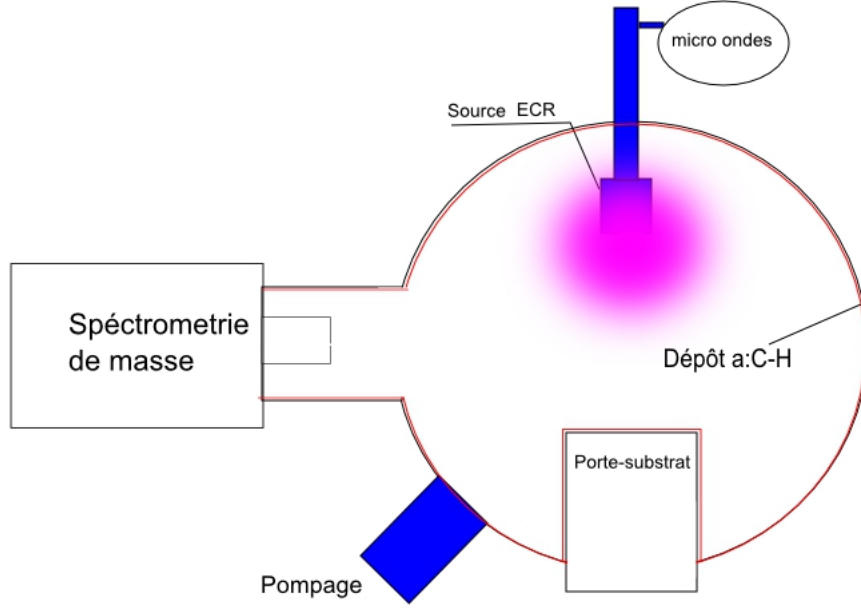


FIGURE 4.3: Configuration expérimentale pour détecter les produits d'érosion

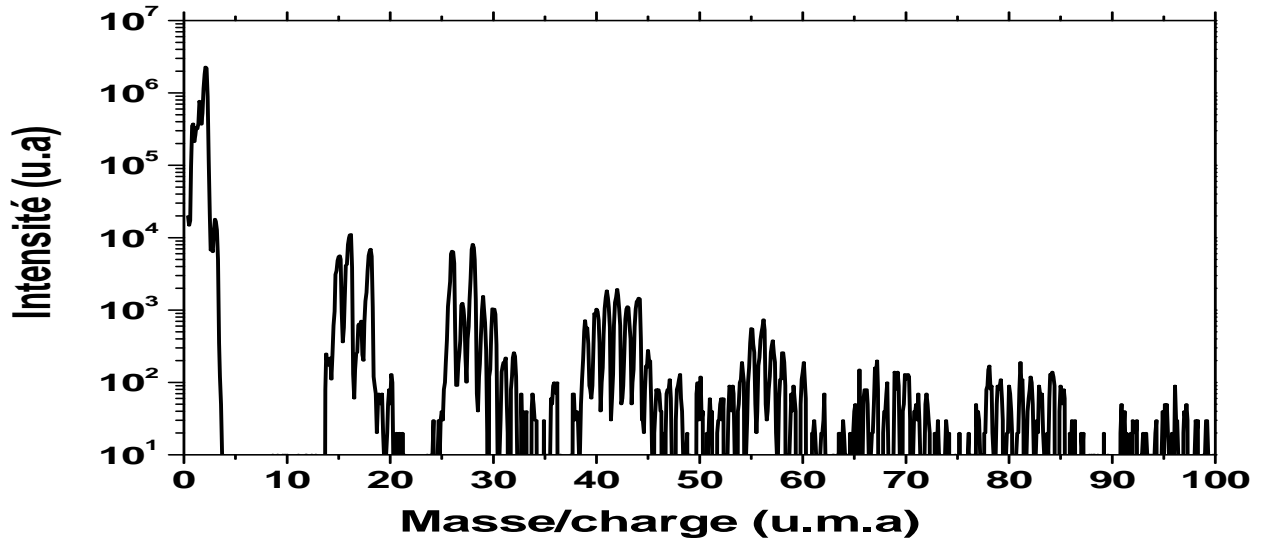


FIGURE 4.4: Spectre de masse des neutres (20 eV) pendant un plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{\text{parois}} = 80^\circ\text{C}$

La figure 4.4 montre un spectre de masse des neutres du gaz seul et du plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr avec des parois chauffées à 80°C . On retrouve les mêmes espèces que celles détectées en post-décharge : $\frac{m}{e} = 15$ et 16 pour les C_1 , $\frac{m}{e} = 26, 27, 28, 29$ et 30 pour les C_2 et $\frac{m}{e} = 39, 40, 41, 42, 43$ et 44 pour les C_3 . Comme en post-décharge, on remarque la prédominance

des espèces C_{1-3} entre 0 et 50 *u.m.a* et la présence en plus faible intensité d'espèces plus lourdes (au-delà de 50 *u.m.a*). On retrouve également la pollution résiduelle de l'eau à $\frac{m}{e} = 18$, celle du radical OH à $\frac{m}{e} = 17$ ainsi que l'oxygène moléculaire à $\frac{m}{e} = 32$. Seules les espèces C_{1-3} pour lesquelles les seuils n'ont pas changé seront identifiées à l'image de ce qui a été présenté dans le chapitre précédent.

4.2.1 Identification des produits d'érosion CH_x :

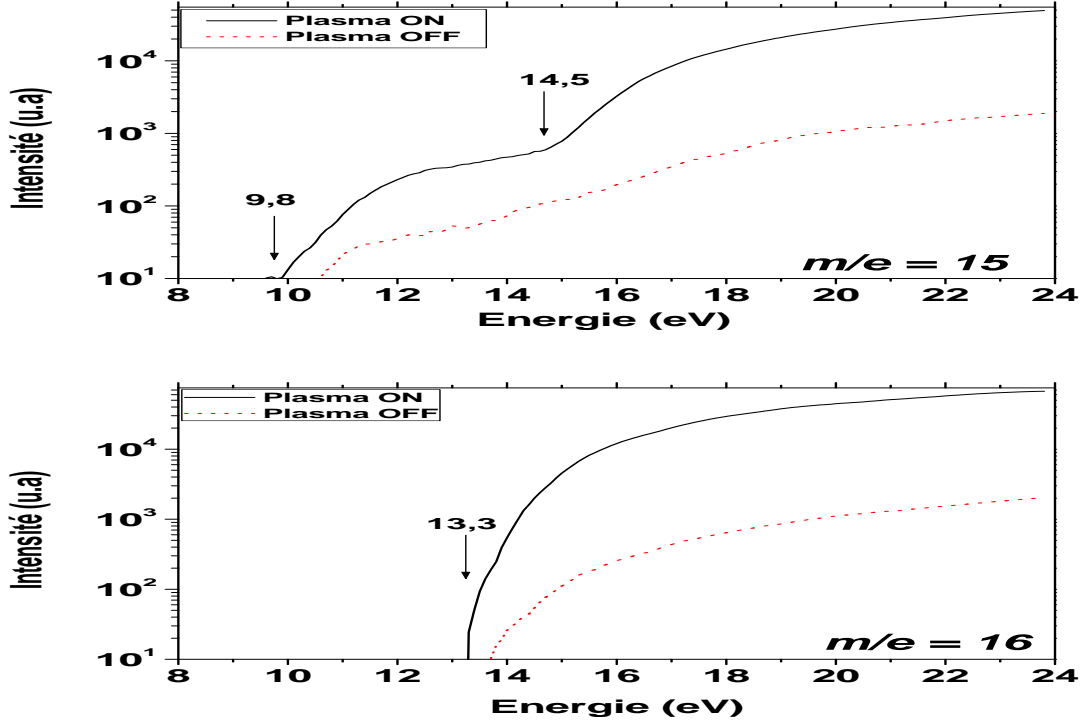
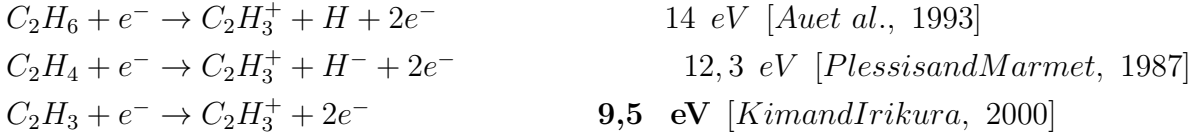


FIGURE 4.5: Spectre en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 15$ et 16 en plasma de H_2 à 100 W - 20 *sccm* - 1 *mTorr* - $T_{parois} = 80^\circ C$

Sur la figure 4.5 sont représentés les spectres en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 15$ et 16. L'espèce $\frac{m}{e} = 15$ présente deux seuils, un premier seuil à **9,9 eV** et un deuxième à **14,5 eV**. Entre **10,7** et **14 eV**, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 15$ ne provient que de CH_3 (Plasma ON > Plasma OFF) et au-delà de **14,3 eV**, il peut également provenir du méthane (CH_4). L'espèce $\frac{m}{e} = 16$ présente un seuil à **13,3 eV** qui correspond au seuil d'ionisation directe du méthane (CH_4).

4.2.2 Identification des produits d'érosion C_2H_x :

La figure 4.6 montre les spectres en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 26, 27, 28, 29$ et 30. L'espèce $\frac{m}{e} = 26$ présentent un seuil à **11,1 eV** correspondant au seuil d'ionisation directe de l'acétylène C_2H_2 . L'espèce $\frac{m}{e} = 27$ présente trois seuils, un premier seuil à **10,8 eV**, un deuxième seuil à **12 eV** et un troisième seuil à **14,8 eV**. Ces seuils correspondent respectivement aux seuils des réactions suivantes :



Entre **10,8 eV** et 11,8 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 27$ ne provient que de C_2H_3 . A partir de 11,8 eV, il peut également provenir de C_2H_4 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 28$ présente un premier seuil d'apparition à **10,6 eV** et un deuxième seuil à 13,8 eV. Entre **10,6** et 13,8 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 28$ de la molécule C_2H_4 . A partir de 13,6 eV, il peut également s'agir de l'ion CO^+ à partir de la molécule CO .

L'espèce $\frac{m}{e} = 29$ présente un premier seuil à **9,6 eV** et un deuxième seuil à 12,8 eV. Entre **9,6** et 12,8 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 29$ ne provient que de CHO . A partir de 12,8 eV, il peut également provenir de C_2H_6 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 30$ présente un seuil à **10,9 eV** correspondant au seuil d'ionisation directe de l'éthane C_2H_6 .

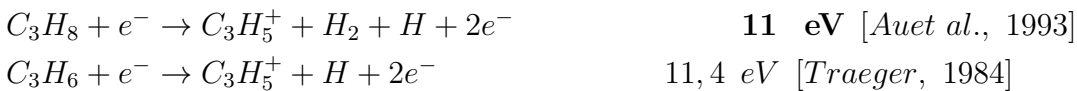
4.2.3 Identification des produits d'érosion C_3H_x :

La figure 4.7 montre les spectres en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 39, 40, 41, 42$ et 43.

L'espèce $\frac{m}{e} = 39$ présente trois seuils à **11,7 eV**, 12,2 eV et 15 eV. Entre **11,7** et 12,2 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 39$ ne provient que de la molécule C_3H_4 . A partir de 12,2 eV, il peut également provenir de C_3H_6 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 40$ présente un seuil d'apparition à **10 eV**. Entre **10** et 11,6 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 40$ provient de C_3H_4 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 41$ présente trois seuils à **11 eV**, 11,8 eV et 12,5 eV. Les deux premiers seuils correspondent aux seuils des réactions suivantes :



Entre **11** et 11,8 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 41$ provient de la molécule C_3H_8 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 42$ présente un seuil d'apparition à **9,8 eV**. Entre **9,8** et 11,6 eV, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 42$ provient de C_3H_6 .

L'espèce $\frac{m}{e} = 43$ présente un seuil d'apparition à **10,9 eV** qui correspond au seuil d'ionisation dissociative du propane C_3H_8 .

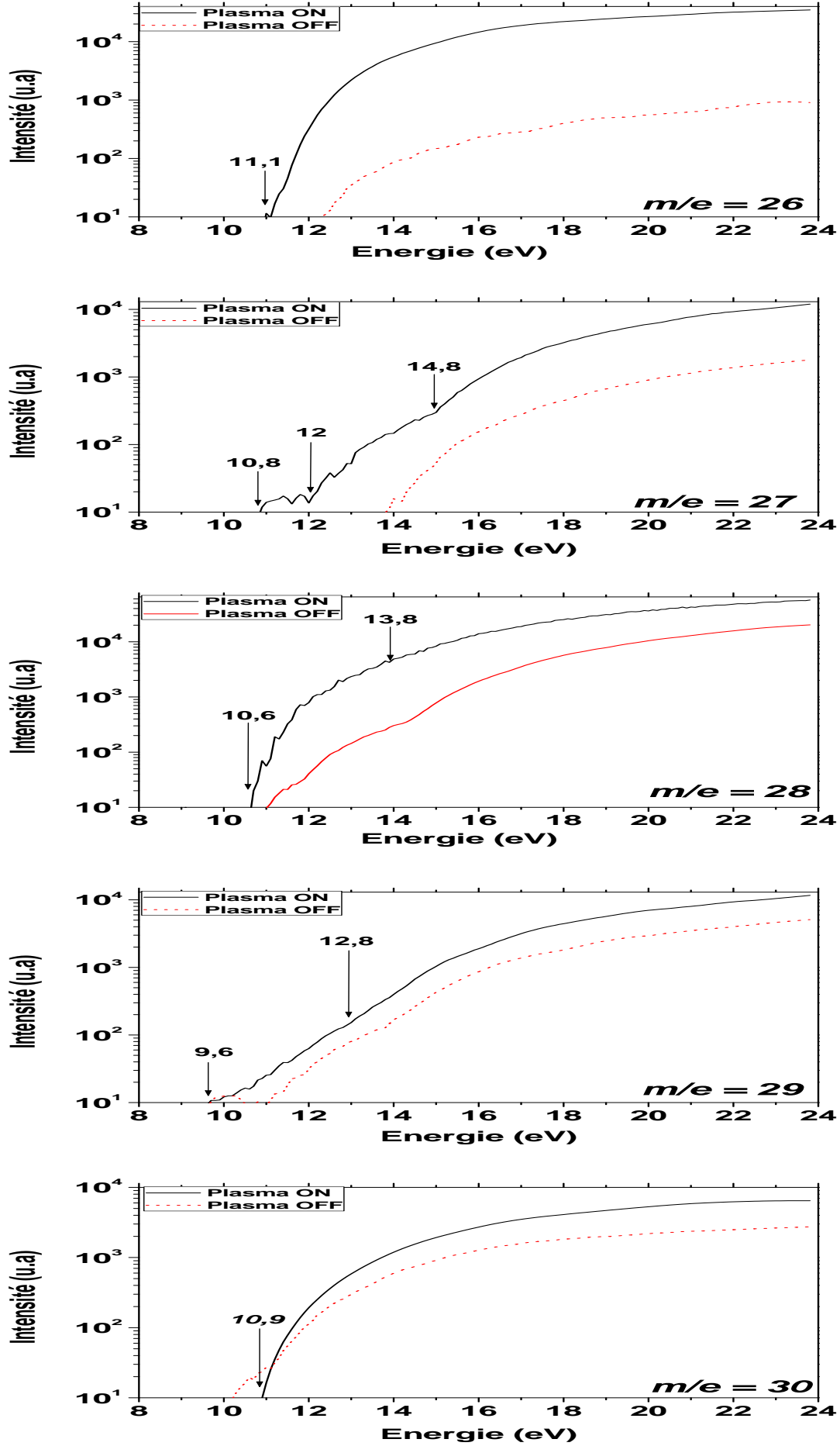


FIGURE 4.6: Spectre en énergie des espèces $\frac{m}{e} = 26, 27, 28, 29$ et 30 en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{\text{parois}} = 80^\circ\text{C}$

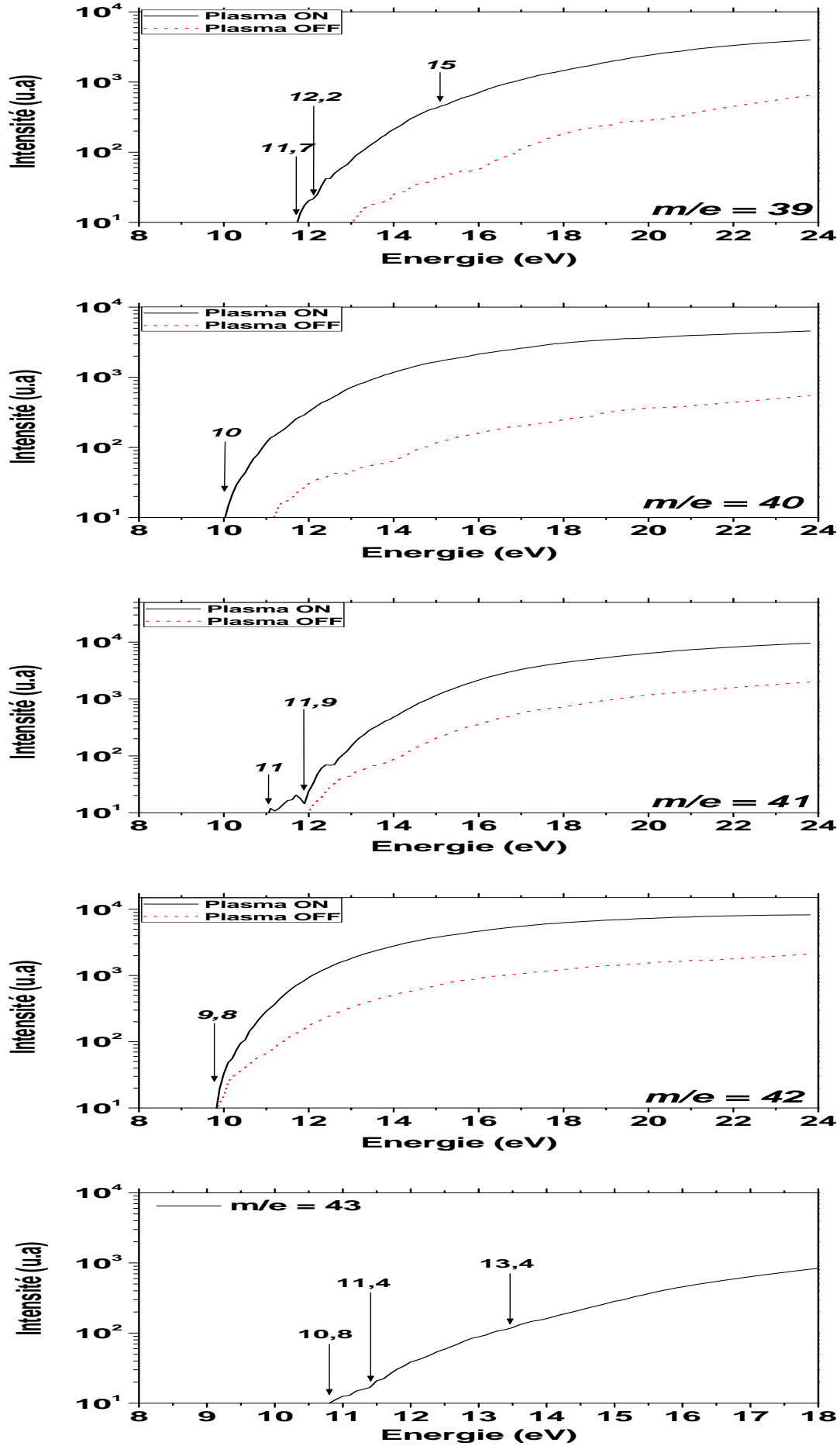


FIGURE 4.7: Spectre en énergie des espèces C_3 : $\frac{m}{e} = 39, 40, 41, 42$ et 43 en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{\text{parois}} = 80^\circ C$

La figure 4.8 montre le spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 44$ qui présente deux seuils à **10,3 eV** et **14,3 eV**. Or, il existe deux ions possibles : l'ion $C_3H_8^+$ et l'ion CO_2^+ dont les seuils des réactions sont :



Entre **10,3** et **14,3 eV**, le signal détecté à $\frac{m}{e} = 44$ provient de la molécule $C_3H_8^+$. Au delà de **14,3 eV**, il peut également provenir de la molécule CO_2 .

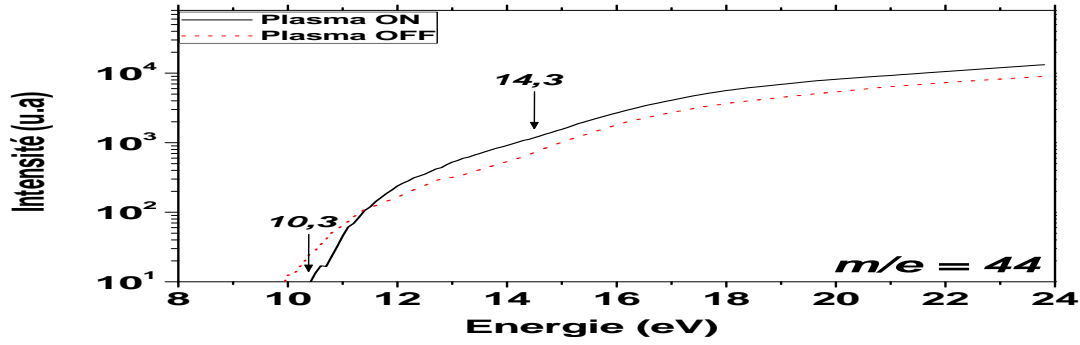


FIGURE 4.8: Spectre en énergie de l'espèce $\frac{m}{e} = 44$ en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$

On a classé les produits d'érosion identifiés en plasma de H_2 dans le tableau 4.1.

Masse (u.m.a)	Ions détectés	Molécule d'origine	Energie
15	CH_3^+	CH_3	$9,8 < E < 14,5 \text{ eV}$
16	CH_4^+	CH_4	$E > 13,3$
26	$C_2H_2^+$	C_2H_2	$11,1 < E < 13,1 \text{ eV}$
27	$C_2H_3^+$	C_2H_6	$10,8 < E < 12 \text{ eV}$
28	$C_2H_4^+$	C_2H_4	$10,6 < E < 13,8 \text{ eV}$
29	$C_2H_5^+$	C_2H_6	$9,6 < E < 12,8 \text{ eV}$
30	$C_2H_6^+$	C_2H_6	$E > 10,9 \text{ eV}$
39	$C_3H_3^+$	C_3H_4	$11,7 < E < 12,2 \text{ eV}$
40	$C_3H_4^+$	C_3H_4	$10 < E < 11,6 \text{ eV}$
41	$C_3H_5^+$	C_3H_8	$11 < E < 11,9 \text{ eV}$
42	$C_3H_6^+$	C_3H_6	$9,8 < E < 12 \text{ eV}$
43	$C_3H_7^+$	C_3H_8	$E > 10,9 \text{ eV}$
44	$C_3H_8^+$	C_3H_8	$10,3 < E < 14,3 \text{ eV}$

TABLE 4.1: Produits d'érosion d'un film $a-C:H$ en plasma de H_2

L'identification des espèces C_{1-3} issues de l'érosion en plasma de H_2 et en post-décharge montre qu'il s'agit des mêmes espèces. D'après cette identification, ces espèces sont : CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 . Ces résultats sont en accord avec ceux de Zecho et al.

[Zecho et al., 2001]. Ainsi, l'érosion en plasma comme en post-décharge produits des espèces saturées et insaturées. Cela montre qu'il existe une interaction entre les produits d'érosion avec les espèces du plasma. Nous avons déterminé les pourcentages de ces espèces à partir de leurs densités relatives pour la condition ($100\text{ W} - 20\text{ sccm} - 1\text{ mTorr} - T_{\text{parois}} = 80^\circ\text{C}$). Les résultats avec ceux obtenus en post-décharge sont reproduits dans le tableau 4.2.

Espèce	%	% / C_x (Plasma)	% / C_x (Post-décharge)
CH_3	0,4%		
CH_4	63,2%	63,6%	53,7%
C_2H_2	16,8%		
C_2H_4	9,3%	28,9%	24%
C_2H_6	2,8%		
C_3H_4	3,1%		
C_3H_6	4,2%	7,3%	22,3%
C_3H_8	0%		

TABLE 4.2: Pourcentages des produits d'érosion en plasma et en post-décharge de H_2 à $100\text{ W} - 20\text{ sccm} - 1\text{ mTorr} - T_{\text{parois}} = 80^\circ\text{C}$

On remarque que le méthane est le produit dominant en plasma avec plus de 63% contre 53% en post-décharge. On n'observe pas la même distribution d'espèces qu'en post-décharge. On a effectivement plus d'espèces C_{1-2} et moins de C_3 (production nulle de propane). Par contre, l'acétylène presque absent en post-décharge vaut presque 17% en plasma de H_2 . Cela montre à priori l'implication du plasma dans la création de l'acétylène. En plasma, l'érosion produit donc majoritairement CH_4 et C_2H_2 . Cela signifie que les ions produisent plus d'espèces saturées C_1 (CH_4) et moins d'espèces lourdes (7,3% contre 22,3% en post-décharge). Nous verrons par la suite pourquoi l'acétylène est formé seulement en plasma de H_2 . D'après cette identification, nous sommes en mesure de suivre l'évolution de ces espèces en fonction des paramètres plasma.

4.3 Effet de la puissance sur la production d'espèces volatiles en plasma de H_2 :

La figure 4.9 présente l'évolution des espèces CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6 en fonction de la puissance. On observe une augmentation de la densité des espèces suivies jusqu'à 170 W puis une saturation. Cette évolution est similaire à celle observée en post-décharge (3.20). On remarque que l'évolution de toutes les espèces est similaire. La puissance ne modifie donc pas la distribution d'espèces volatiles en plasma de H_2 . Néanmoins, leur production dépend du flux de H à la surface contrôlé par la puissance.

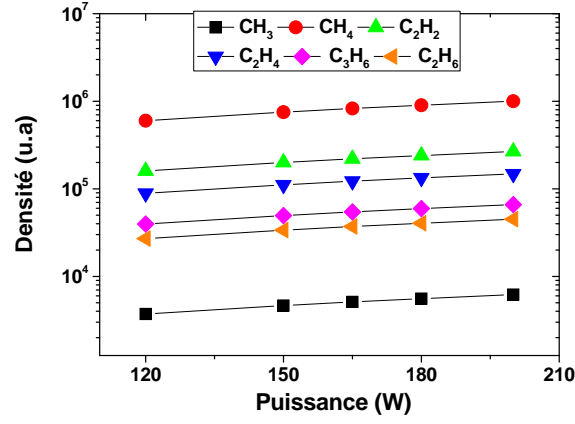


FIGURE 4.9: Evolution des espèces CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6 en fonction de la puissance en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr

4.4 Effet de la température sur la production d'espèces volatiles en plasma de H_2 :

Comme on l'a expliqué auparavant, la température joue un rôle important dans l'érosion du dépôt $a-C:H$. On a donc suivi les espèces CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6 en fonction de la température du porte-substrat entre 60 et 170°C. La figure 4.10 représente l'évolution de l'intensité des espèces suivies en fonction de la température du porte-substrat en plasma de H_2 à 150 W - 20 sccm - 1 mTorr. On observe une augmentation exponentielle de l'intensité des espèces suivies avec la température.

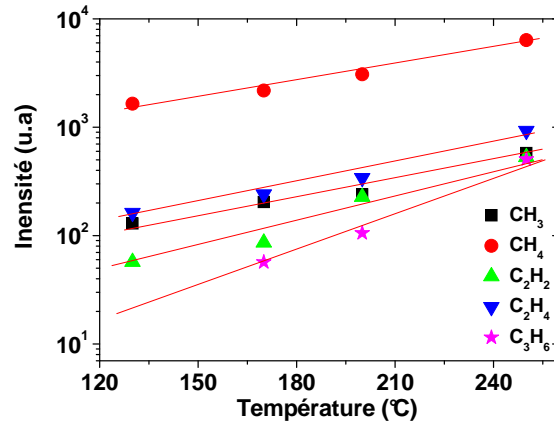


FIGURE 4.10: Evolution des espèces CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6 en fonction de la température du substrat en plasma de H_2 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr

En traçant l'intensité du signal pour chaque espèce en fonction de $\frac{1}{k_B T}$, on remarque une loi exponentielle décroissante dont la pente représente E_a pour une relation du type : $d = d_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$ (cf figure 4.12).

On a classé ces énergies d'activation en ordre croissant dans le tableau 4.3.

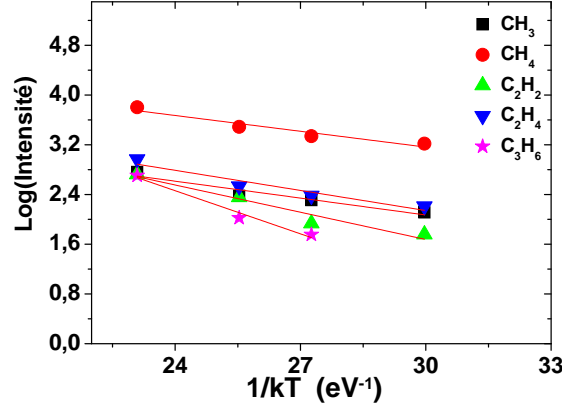


FIGURE 4.11: Logarithme de la densité de CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_3H_6 en fonction de $\frac{1}{k_B T}$ en plasma de H_2

$\frac{m}{e}$ (u.m.a)	Energie d'apparition (eV)	rapport $\frac{H}{C}$
CH_4	0,08	4
CH_3	0,09	3
C_2H_4	0,10	2
C_2H_2	0,14	1
C_3H_6	0,23	2

TABLE 4.3: Energies d'activation pour différentes espèces issues de l'érosion en plasma de H_2

On remarque que pour chaque espèce C_xH_y , cette énergie d'activation augmente avec le nombre x d'atomes de carbone. Cette énergie est d'autant plus élevée que les interactions avec la surface sont importants. Elle dépend donc du nombre de liaisons $C - C$ à briser pour la libération de la molécule. Nous avons également tracé la vitesse d'érosion d'une couche $a-C:H$ en plasma de H_2 à 200 W - 20 sccm - 1 mTorr en fonction de l'inverse de kT . On constate une évolution exponentielle dont la pente de la droite en échelle logarithmique nous permet d'estimer l'énergie d'activation E_a .

On constate que l'énergie d'activation E_a est la même que celle obtenue pour CH_3 et CH_4 : $E_a = 0,07 - 0,08$ eV. Le fait d'obtenir une énergie d'activation identique pour ces deux espèces est cohérent en considérant que les molécules CH_4 détectées par spectrométrie de masse proviennent de la recombinaison de CH_3 avec un H proche de la surface. Une énergie d'activation identique issue de la vitesse d'érosion et de l'intensité des produits d'érosion confirme la corrélation entre la diminution d'épaisseur de la couche $a-C:H$ et la désorption du CH_3 (cf figure 4.1). Cette énergie peut donc correspondre à l'énergie nécessaire à l'hydrogène (H , H^+) pour briser une liaison $C - C$ en plasma de H_2 en considérant comme en post-décharge le schéma dominant (érosion par désorption du CH_3). On remarque que l'énergie d'activation obtenue en plasma est plus faible que celle que nous avons déterminée en post-décharge (0,2 eV). Cela

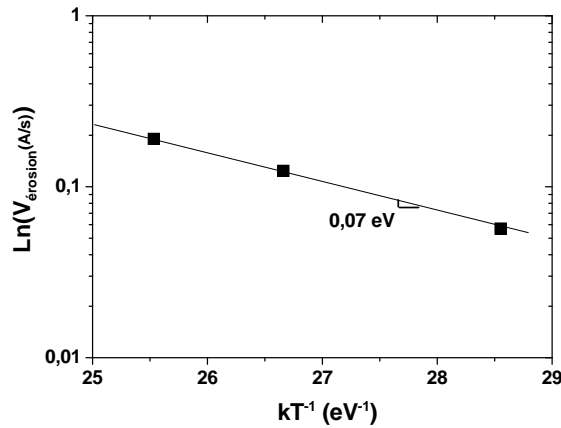


FIGURE 4.12: Vitesse d'érosion en fonction de $\frac{1}{k_B T}$ en plasma de H_2 à 200 W - 20 sccm - 1 mTorr

signifie qu'il est plus facile de briser une liaison $C - C$ dans la décharge qu'en post-décharge de H_2 . Il s'ensuit que les ions participent à l'abaissement de l'énergie d'activation à travers la pulvérisation de la surface de la couche $a-C:H$. Cela montre que les ions facilitent l'interaction de H avec la couche en créant des sites d'accueil à la surface.

4.5 Effet du temps de résidence sur la production d'espèces volatiles en plasma de H_2 :

Le temps de résidence τ_R est le temps que mettent les espèces chimiques dans le réacteur avant d'être pompées. Ce temps dépend de la vitesse des molécules du gaz et donc du débit Q , de la pression p dans le réacteur et du volume du réacteur V (21 litres). Il en résulte :

$$\tau_R \propto \frac{V * p}{Q}$$

A fort temps de résidence, la durée de vie des espèces dans la décharge est plus élevée, augmentant ainsi leur probabilité d'interaction en surface ou en volume. Le tableau 4.4 montre la correspondance entre le débit de gaz et le temps de résidence à 1 mTorr (pression de travail).

débit en sccm	τ_R en ms
1	1653
2	828
5	331
10	165
20	83

TABLE 4.4: Correspondance entre le débit de gaz et le temps de résidence

Afin de maintenir la pression constante en travaillant à différents débits, nous ajustons l'ouverture de la vanne entre le réacteur et la pompe turbo moléculaire. Nous avons fait varier le flux de gaz (et donc le temps de résidence) tout en gardant la même pression de travail initiale, un flux de gaz entrant plus faible se traduit donc par un temps de résidence plus élevé.

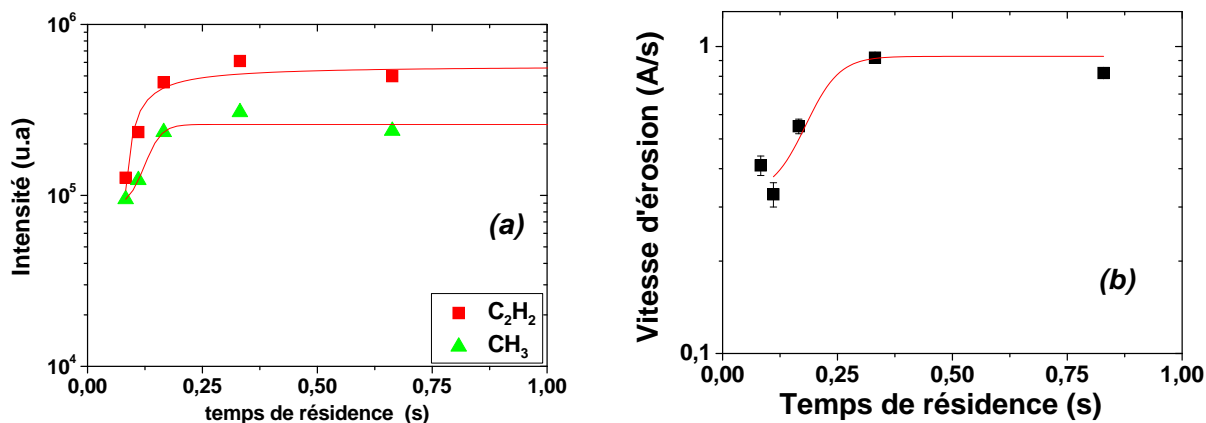


FIGURE 4.13: Evolution de CH_3 et C_2H_2 et de la vitesse d'érosion en fonction du temps de résidence en plasma de H_2 à 100 W - 1 mTorr - $T_{parois} = 80^\circ C$

La figure 4.13.(a) montre l'évolution du radical méthyle (CH_3) et de l'acétylène (C_2H_2) en fonction du temps de résidence dans le réacteur. On observe une augmentation significative de leurs intensités respectives jusqu'à 0,4 s et une saturation au-delà. La figure 4.13.(b) montre l'évolution la vitesse d'érosion en fonction du temps de résidence. Elle présente également la même évolution. L'augmentation du temps de résidence diminue les pertes par pompage du gaz et prolonge le séjour des espèces dans le réacteur. Ceci permet d'augmenter la probabilité d'interaction de l'hydrogène avec le dépôt aux parois. Cela explique l'augmentation de la vitesse d'érosion et la production plus élevée de CH_3 et C_2H_2 par érosion du dépôt aux parois. La légère diminution de la vitesse d'érosion au-delà de 0,4 s peut s'expliquer par une saturation de la surface de la couche en hydrogène conduisant à une augmentation de la recombinaison de H à la surface. Cette baisse de la vitesse d'érosion se répercute sur les intensités de CH_3 et C_2H_2 .

4.6 Synthèse sur l'érosion des couches $a-C:H$ par l'hydrogène :

Cette étude sur l'érosion s'achève par la présentation de schémas de l'érosion d'une couche $a-C:H$ par l'hydrogène correspondant aux produits d'érosion identifiés. Dans un premier temps, on rappelle les mécanismes de base qui conduisent à l'érosion d'un film $a-C:H$.

4.6.1 Interactions avec la surface :

1. Au contact de la surface, l'hydrogène sature les liaisons pendantes abondantes suite au caractère amorphe du film et ouvre les liaisons de carbone sp^2 créant des liaisons CH et des nouvelles liaisons pendantes.
2. L'hydrogénation et la recombinaison sont des processus qui cèdent de l'énergie à la surface, une énergie suffisante pour briser une liaison de carbone sp^3 et former des liaisons CH modifiant ainsi la couche $a\text{-C:H}$ sur une faible épaisseur.
3. L'hydrogénation et la recombinaison agissent de concert conduisant à la création d'espèces hydrocarbonées - essentiellement des groupements méthyles CH_3 grâce à sa structure hyperconjugée - à la surface.
4. La recombinaison de H au voisinage d'un groupement méthyle CH_3 attaché à la surface communique de l'énergie à ce dernier en le mettant dans un état excité. Sa désexcitation s'opère à travers sa libération par la rupture de la liaison de carbone sp^3 qui le relie à la surface et la création d'une liaison de carbone sp^2 à la place [Kuppers, 1995].
5. Les produits d'érosion C_{1-3} identifiés sont : CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 dont les espèces saturées CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8 seraient le résultat de la recombinaison des radicaux suivants proche de la surface : CH_3 , C_2H_5 et C_3H_7 .
6. Une énergie d'activation E_a de l'érosion d'une couche $a\text{-C:H}$ en post-décharge et en plasma de H_2 . Ces valeurs sont estimées à 0,2 eV et à 0,07 eV respectivement. Cette énergie correspond à l'énergie nécessaire à l'hydrogène pour briser une liaison $C - C$. La valeur plus basse de E_a en plasma de H_2 est due au rôle des ions dans l'activation de la surface et la créations de sites d'adsorption pour H.

4.6.2 Schémas d'érosion d'une couche $a\text{-C:H}$:

Des schémas sur l'érosion d'une couche $a\text{-C:H}$ par désorption des espèces CH_3 et C_2H_4 ont déjà été proposés dans la littérature (cf figure 4.14) [Zecho et al., 2001].

Dans ce travail, nous proposons un schéma pour la formation du C_2H_2 . Ce schéma est basé comme les schémas précédents sur le fait que l'hydrogénation conduit à la formation d'espèces hydrocarbonées à la surface et la recombinaison fournit l'énergie nécessaire à leur désorption.

Nous allons partir d'un fait expérimental avéré, c'est l'absence d'acétylène en post-décharge et sa présence importante en plasma de H_2 . Cela signifie que le plasma joue un rôle important dans la formation de l'acétylène. En effet, l'acétylène est une espèce comportant une triple liaison CC qui réagit facilement avec H. Ceci rend sa probabilité de formation à la surface très faible. De plus, sa formation seulement en plasma indique qu'il serait issu de l'interaction du plasma avec les produits volatiles formées en surface. L'acétylène peut être formée à partir de la dissociation des espèces C_2 formées à la surface :

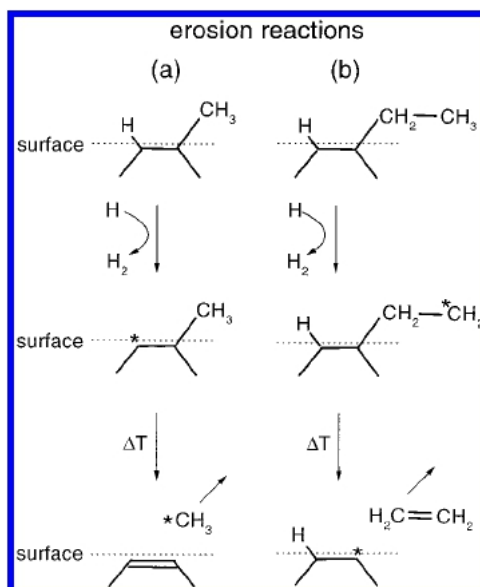
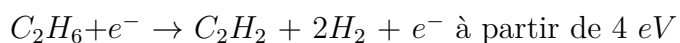
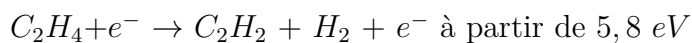


FIGURE 4.14: Schémas d'érosion proposés par Zecho et al. [Zecho et al., 2001]



Le seuil plus bas de la deuxième réaction peut expliquer la faible proportion de C_2H_6 parmi les produits d'érosion en plasma de H_2 .

La formation des espèces volatiles plus lourdes à la surface pourrait suivre une structure en branches, attachée à la surface par une liaison de carbone sp^3 avec des groupements méthyles aux extrémités. Il est possible que des petites structures de ce genre formées les unes à côté des autres fusionnent pour former les espèces volatiles plus lourdes.

Chapitre 5

Analogies entre la décharge *RCE* de H_2 et CH_4 :

Dans ce chapitre consacré à la caractérisation du plasma *RCE*, il s'agit d'établir le lien entre les interactions aux parois notamment l'érosion du dépôt *a-C:H* et la formation de poudres en plasma de CH_4 à travers l'analyse des paramètres électriques issus des mesures de sonde et l'évolution des produits d'érosion en fonction du temps de résidence.

5.1 Caractérisation électrique de la décharge *RCE* avec la sonde de Langmuir :

5.1.1 Caractérisation électrique du plasma d'argon :

La caractérisation électrique d'un plasma de gaz inerte permet d'étudier les phénomènes physiques qui ont lieu dans la décharge. Dans un premier temps, il s'agit de suivre l'évolution de n_e et T_e en fonction de la position de la sonde dans le réacteur pour différentes pressions : $0,5 - 0,75 - 1,61 - 2,40 - 3,37 - 4,38 - 5,68 - 8,45 \text{ mTorr}$. Les mesures ont été effectuées radialement du bord du réacteur (position $x = 95 \text{ mm}$) au milieu du réacteur ($x = 295 \text{ mm}$) tous les 10 mm . Les mesures de n_e et T_e en fonction des paramètres de la décharge seront effectuées en positionnant la sonde au centre de l'enceinte sphérique.

La figure 5.1.a, montre l'évolution de n_e en fonction de la position de la sonde dans le réacteur pour différentes pressions. On observe que la densité électronique au centre du réacteur est supérieure à celle près des parois. Cette différence est plus marquée lorsque la pression augmente. En considérant que les pertes aux parois sont constantes à basse pression, l'augmentation de la pression fait augmenter le nombre d'électrons confinés par la gaine de charge d'espace dans le volume du plasma. Ainsi, plus la pression augmente et plus la densité électronique au centre est importante par rapport au bord. D'après la figure 5.1.b), la température électronique évolue

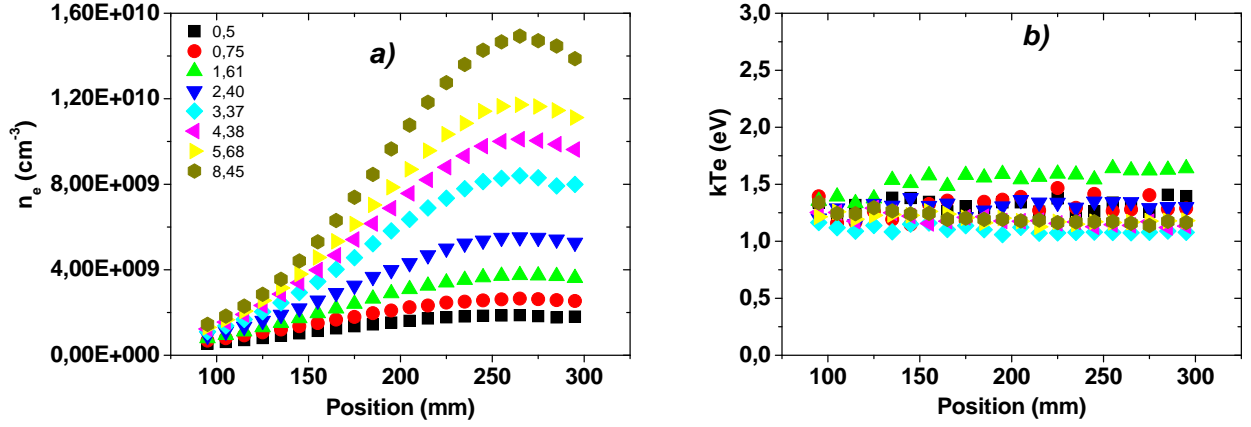


FIGURE 5.1: Profil radial de la densité et de la température électronique à différentes pressions en plasma d'argon à 150 W

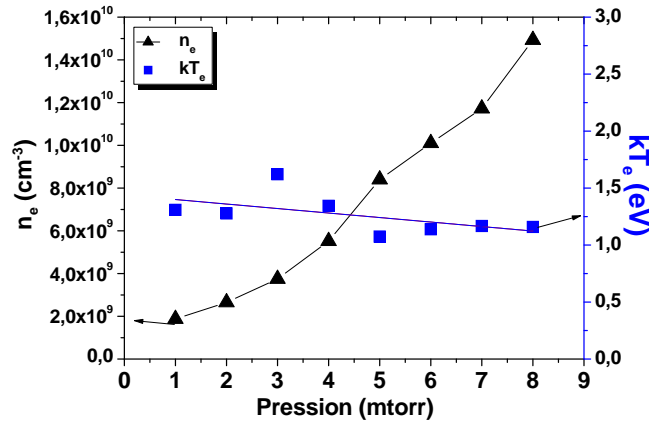


FIGURE 5.2: Evolution de la densité et de la température électronique en fonction de la pression en plasma d'argon à 150 W à la position 265 mm (centre de l'enceinte sphérique)

peu en fonction de la position radiale dans le réacteur car l'énergie des électrons est conservée en l'absence de collisions, elle est comprise entre 1 et 1,5 eV.

La figure 5.2 montre l'évolution de la densité et de la température électronique en fonction de la pression. On observe une légère diminution de la température électronique et une nette augmentation de la densité électronique en augmentant la pression. Pour expliquer ces évolutions, considérons une décharge à l'état stationnaire où les pertes par diffusion aux parois sont compensées par l'ionisation par collisions électroniques en volume avec une population électronique maxwellienne qui absorbe la puissance. L'équation bilan de particules s'écrit :

$$n_e \cdot n_g \cdot k_i(T_e) \cdot V = n_i \cdot u_B(T_e) \cdot h_l \cdot A \quad (1)$$

Avec :

- n_i , n_e et n_g sont respectivement la densité ionique, celle des électrons et celle du gaz.
- k_i est le coefficient d'ionisation du gaz.
- u_B est la vitesse de Bohm : vitesse des ions à la lisière de la gaine.

- h_l est le rapport de la densité électronique au centre sur celle à la lisière de la gaine.
- A et V sont la surface des parois et le volume du réacteur respectivement.

On définit d_{eff} le rapport du volume sur la surface effective :

$$d_{eff} = \frac{V}{h_l \cdot A} \quad (2)$$

L'équation (1) devient :

$$\frac{k_i(T_e)}{u_B(T_e)} = \frac{1}{n_g \cdot d_{eff}} \alpha e^{-\frac{E_i}{kT_e}} \quad (3) [Lieberman and Lichtenberg, 2005]$$

D'après l'équation (3), lorsque la pression augmente, la densité du gaz n_g augmente et par conséquent, le rapport $\frac{k_i}{u_B}$ diminue.

Le coefficient d'ionisation et la vitesse de Bohm dépendent de T_e selon :

$$\frac{k_i \alpha e^{-\frac{E_i}{kT_e}}}{u_B \alpha \sqrt{T_e}}$$

Ainsi, le rapport $\frac{k_i}{u_B}$ augmente quand T_e augmente. C'est à dire quand la pression augmente, T_e diminue comme le montre la figure 5.2.

Pour expliquer l'évolution de n_e , on peut également écrire le bilan de puissance :

$$P_{abs} = P_{perdue} = n_e u_B(T_e) h_l A \epsilon_T \quad (4)$$

$$\text{et : } \epsilon_T = \epsilon_{collisions} + \epsilon_{electrons} + \epsilon_{ions} \quad (5) [Lieberman and Lichtenberg, 2005]$$

Avec :

- ϵ_T est l'énergie totale perdue par une paire *électron – ion*.
- $\epsilon_{collisions}$ est l'énergie perdue par collisions.
- $\epsilon_{electrons} + \epsilon_{ions}$ est l'énergie perdue lors de la création d'une paire *électron – ion*.

L'équation (4) devient :

$$n_e = \frac{P_{abs}}{u_B(T_e) h_l A \epsilon_T} \quad (6) [Lieberman and Lichtenberg, 2005]$$

D'après l'équation (6), la densité électronique dépend de la puissance absorbée et de la température électronique à travers u_B et ϵ_T . Si on considère que le terme de perte est presque constant car la pression est très faible. D'après l'équation (6), en considérant que la puissance et le coefficient ϵ_T sont constants, u_B diminue suite à la diminution de T_e , ainsi, la densité électronique augmente avec la pression.

La figure 5.3 présente l'évolution de la température et de la densité électronique en fonction de la puissance. On observe une augmentation linéaire de la densité électronique en fonction de la puissance. D'après l'équation (6), à pression constante, n_e augmente linéairement avec P_{abs} . D'après l'équation (3), toujours à pression constante, T_e est constante quelle que soit la puissance. Or, on observe une légère diminution de T_e lorsque la puissance augmente. A pression constante, il n'y a que l'augmentation du rapport h_l entre la densité électronique au centre du

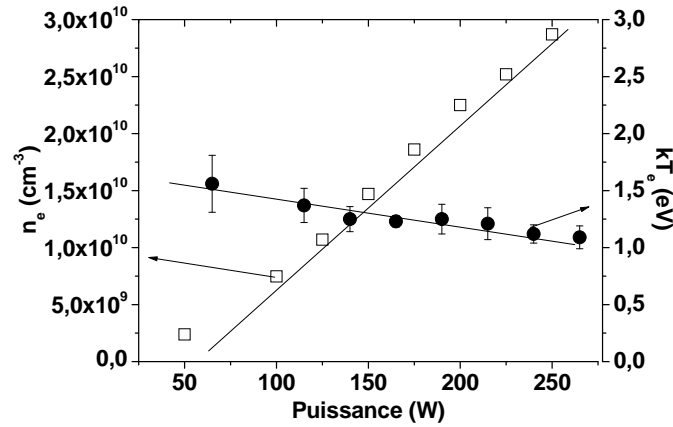


FIGURE 5.3: Evolution de la température et de la densité électronique en fonction de la puissance en plasma d'argon à 5 *mTorr*

plasma sur celle à la lisière de la gaine qui peut induire une baisse de T_e . Il est possible que ce rapport augmente avec la puissance car à basse pression le plasma est confiné par la gaine.

Enfin, la figure 5.4 représente l'évolution de la densité et de la température électronique en fonction du temps de résidence. Ce paramètre prolonge le séjour des atomes d'argon dans le réacteur. Le temps de résidence ne modifie pas dans la gamme étudiée les paramètres électriques de la décharge d'argon.

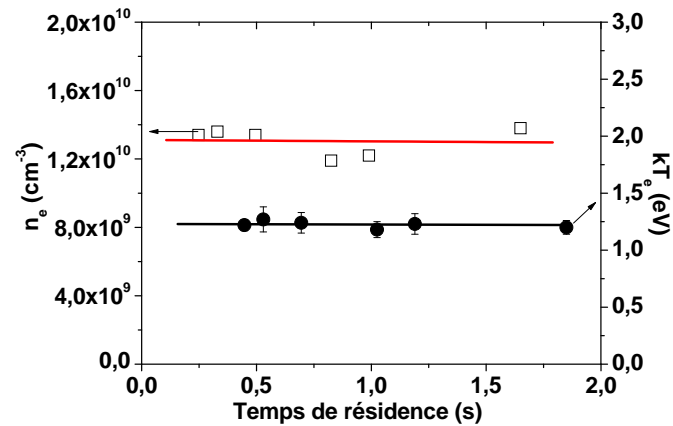


FIGURE 5.4: Densité et température électronique en fonction du temps de résidence en plasma d'argon à 150 *W* - 5 *mTorr*

5.1.2 Caractérisation électrique du plasma de H_2 :

La caractérisation du plasma d'hydrogène se fera en deux temps. Dans un premier temps, la caractérisation électrique de la décharge d'hydrogène sera effectuée comme pour l'argon en fonction des paramètres : puissance, pression et temps de résidence. Ensuite, une caractérisation

électrique de la décharge de H_2 avec des parois carbonées sera présentée afin de connaître l'influence de l'interaction de l'hydrogène avec le dépôt $a-C:H$ sur les paramètres n_e et T_e .

5.1.2.1 Caractérisation électrique du plasma de H_2 avec des parois métalliques :

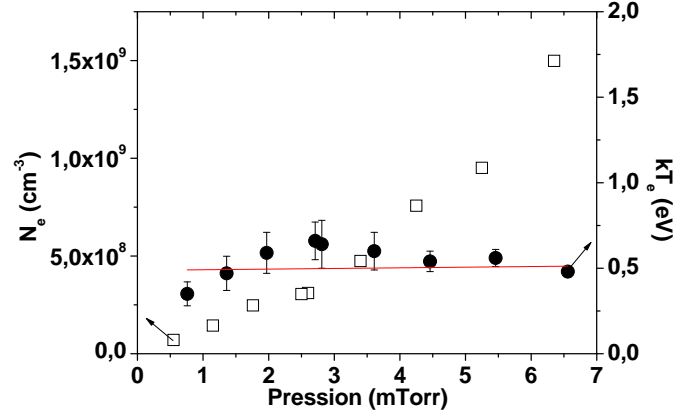


FIGURE 5.5: Evolution de la densité et température électronique en fonction de la pression en plasma de H_2 à 150 W

La figure 5.5 montre l'évolution de la densité et de la température électronique en fonction de la pression en plasma de H_2 à 150 W. On observe pour n_e une évolution similaire à celle observée en argon dans les mêmes conditions. On remarque que T_e évolue peu dans la gamme étudiée avec la pression.

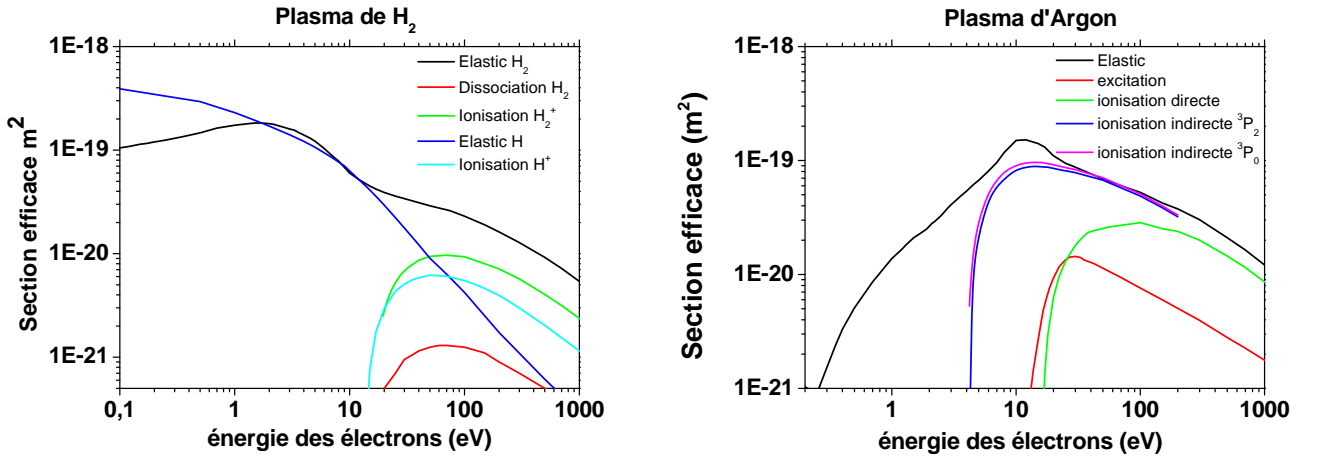


FIGURE 5.6: Sections efficaces des différents processus dans un plasma de H_2 et d'argon

On remarque que la densité et la température électronique en plasma d'hydrogène sont plus faibles que les valeurs déterminées dans l'argon. Ceci peut s'expliquer d'une part, par le grand nombre de processus présents dans un gaz moléculaire comme H_2 comme le montre la figure 5.6 où sont représentées les sections efficaces de l'ionisation et des collisions élastiques en plasma

d'argon et d'hydrogène. En effet, les différents processus de perte notamment les pertes par attachement font baisser la densité électronique. D'autre part, le processus d'ionisation de l'argon diffère de celui de l'ionisation de H_2 comme le montre les réactions suivantes :





On remarque que l'ionisation de l'argon peut également se produire à partir des niveaux métastables ($3P^2$) et ($3P^0$) et ne nécessite que 4 eV. Par contre, l'ionisation de l'hydrogène se produit à partir du niveau fondamental et nécessite plus d'énergie (au minimum 13,6 eV). Ainsi, la densité électronique est plus élevée en plasma d'argon.

La figure 5.7.a présente l'évolution de la densité et de la température électronique en fonction de la puissance en plasma de H_2 à 5 mTorr. On observe une augmentation linéaire de la densité électronique avec la puissance et une température électronique constante. En effet, à pression constante, selon l'équation (6) la densité électronique augmente linéairement avec la puissance et selon l'équation (3), la température électronique reste constante quelle que soit la puissance.

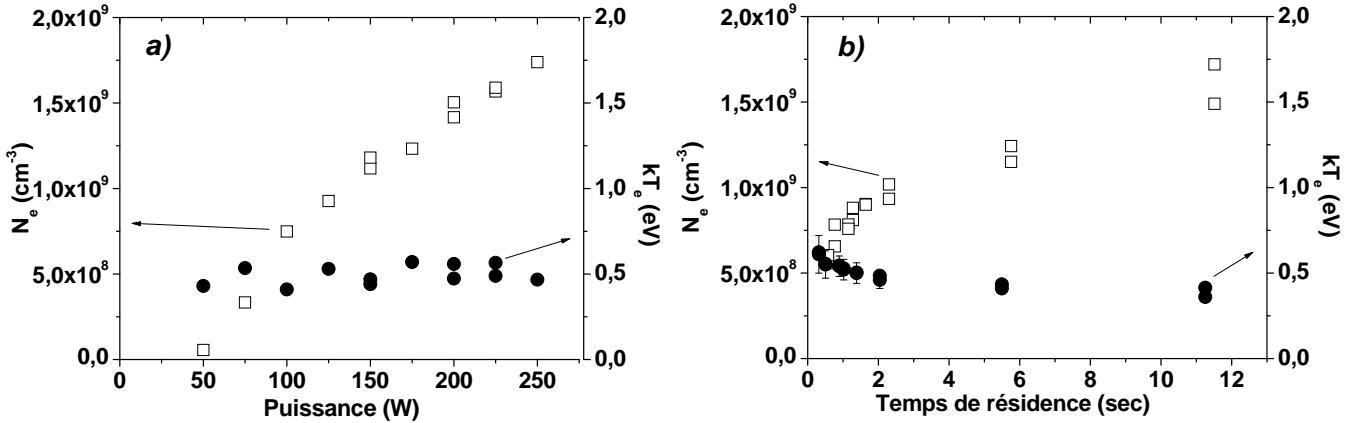


FIGURE 5.7: Densité et température électronique en fonction de la puissance et du temps de résidence en plasma de H_2 à 5 mTorr

Enfin, la figure 5.7.b montre l'évolution de la densité et de la température électronique en fonction du temps de résidence en plasma de H_2 à 5 mTorr. Si on ne constate pas d'évolution des paramètres électriques en fonction du temps de résidence en plasma d'argon, ceci n'est pas le cas en plasma de H_2 . En effet, on remarque une augmentation de la densité électronique et une diminution de la température électronique.

Lorsque le temps de résidence augmente, les pertes par pompage diminuent et par conséquent la densité de H dans le réacteur augmente. En considérant une seule voie d'ionisation selon la réaction suivante :



Il s'ensuit que l'augmentation de la densité de H produit une augmentation de la densité électronique. En considérant l'augmentation de la densité de H avec le temps de résidence dans l'équation (3), on obtient que T_e diminue. L'augmentation de H avec le temps de résidence est cohérente avec une vitesse d'érosion qui augmente avec le temps de résidence car à température constante, l'érosion ne dépend que du flux de H.

5.1.2.2 Caractérisation électrique du plasma de H_2 avec des parois carbonées et du plasma de CH_4 :

Afin d'élucider l'influence de l'état des parois sur les paramètres électriques du plasma, les parois sont recouvertes d'un dépôt *a-C:H* en plasma de méthane à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr et chauffées à 80°C. L'évolution des valeurs de n_e et T_e est reportée en fonction des paramètres : puissance et temps de résidence.

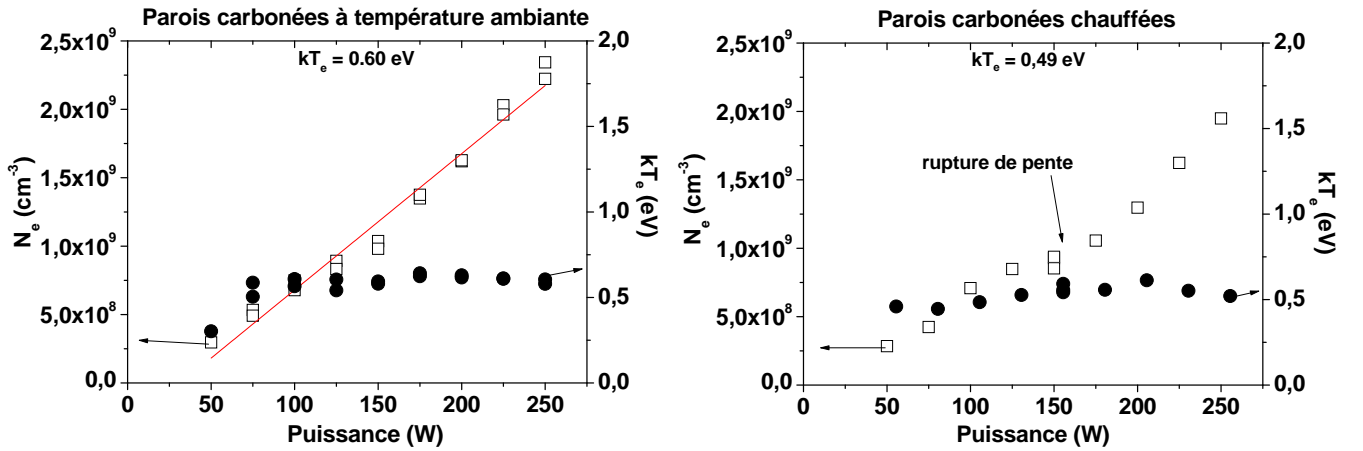


FIGURE 5.8: Evolution de la densité et de la température électronique en fonction de la puissance en parois carbonées à température ambiante et chauffées à 80°C en plasma de H_2 à 5 mTorr

La figure 5.8 montre l'évolution de la température et la densité électronique en fonction de la puissance avec des parois carbonées à température ambiante et chauffées à 80°C en plasma de H_2 à 5 mTorr. On observe les mêmes évolutions que précédemment, une augmentation de n_e en fonction de la puissance et une température électronique constante. Seulement, on observe une rupture de pente à 160 W dans l'évolution de n_e en parois carbonées chauffées. En effet, on observe une augmentation puis une saturation de n_e jusqu'à 160 W et au-delà une évolution linéaire. On remarque que les valeurs de n_e et T_e sont un peu plus faibles dans le cas des parois carbonées et chauffées.

La figure 5.9 présente l'évolution de la densité et de la température électronique en fonction du temps de résidence sur parois métalliques et sur parois carbonées chauffées. On observe une augmentation de la densité électronique avec le temps de résidence. Cette augmentation est linéaire dans le cas des parois métalliques et suivie d'une saturation au-delà de 0,8 s dans le cas où les parois sont carbonées. On remarque que la température électronique présente une légère décroissance dans les deux cas. On note également une densité électronique plus faible au-delà de 0,8 s dans le cas des parois carbonées chauffées et une température électronique plus importante.

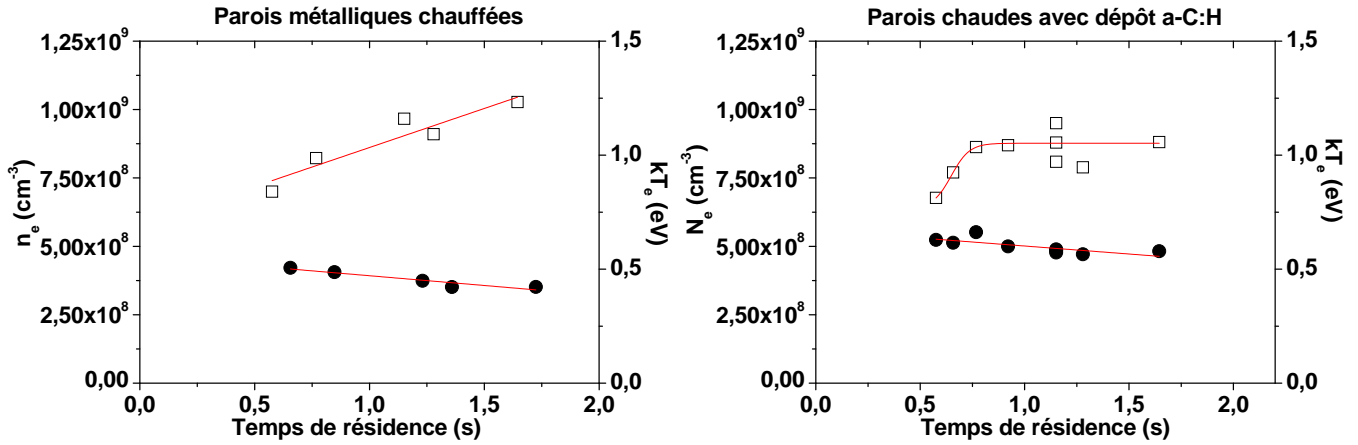


FIGURE 5.9: Densité et température électronique en fonction du temps de résidence avec les parois métalliques et carbonées chauffées en plasma de H_2 à 150 W et 5 mTorr

Les évolutions de la densité et de la température électronique en fonction de la pression et la puissance ont également été effectuées en plasma de méthane afin de connaître l'influence de la compétition érosion/dépôt sur les paramètres n_e et T_e .

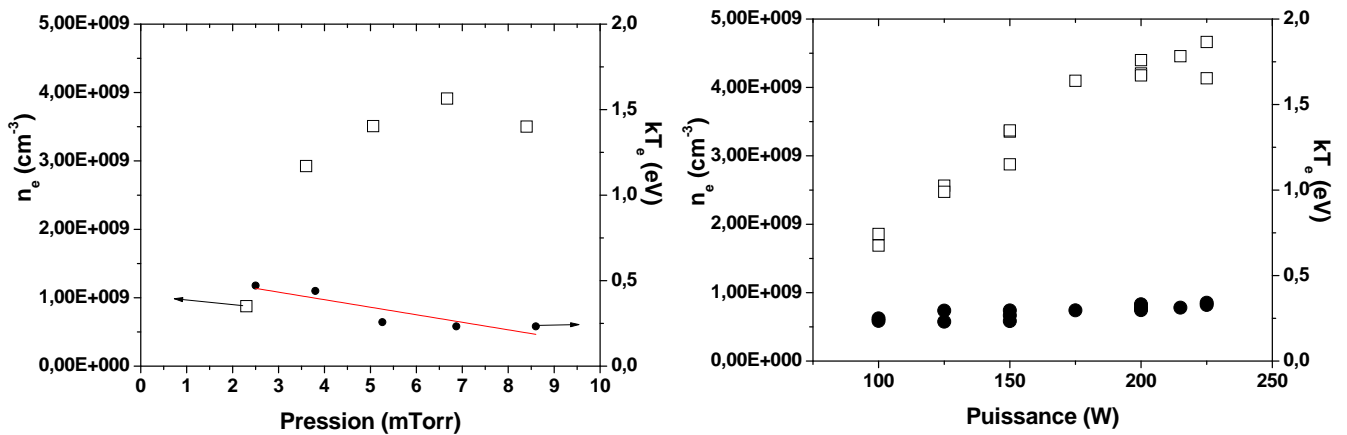


FIGURE 5.10: Densité et température électronique en fonction de la puissance en plasma de CH_4 à 5 mTorr

La figure 5.10.(a) montre l'évolution de n_e et T_e en fonction de la pression en plasma de méthane à 150 W. On observe une augmentation de n_e comme en plasma de H_2 jusqu'à 7 mTorr suivie

d'une faible diminution jusqu'à 8,5 *mTorr*.

La figure 5.10.(b) montre l'évolution de n_e et T_e en fonction de la puissance en plasma de méthane à 5 *mTorr*. On observe une augmentation linéaire de n_e avec la puissance suivie d'une saturation à haute puissance. On note également une température électronique constante plus faible que les valeurs mesurées en plasma de H_2 . Par contre, la densité électronique est plus élevée en plasma de méthane.

D'après ces observations, on remarque que les valeurs de n_e et T_e diminuent en plasma de H_2 lorsque les parois carbonées sont chauffées. Cette baisse peut être due à l'attachement électronique sur les espèces volatiles C_xH_y provenant des parois carbonées. En effet, l'augmentation de la puissance augmente la vitesse d'érosion et par conséquent la production d'espèces volatiles aux parois. La rupture de pente observée dans l'évolution de n_e en fonction de la puissance peut donc être corrélée à l'augmentation de la production d'espèces volatiles (4.9). Au-delà de 160 W, la production d'espèces volatiles est constante et par conséquent, l'évolution de n_e est identique à celle observée en plasma de H_2 avec des parois métalliques (figure 5.7).

La valeur plus faible de T_e en plasma de méthane est due aux différents processus de dissociation et d'ionisation avec ce type de précurseur. La saturation de n_e à haute puissance et à haute pression en plasma de CH_4 peut être reliée à une compétition érosion/dépôt aux parois. En plasma de H_2 (parois carbonées chauffées) à un temps de résidence élevé, la saturation de n_e et la baisse de T_e mettent en évidence l'influence des produits d'érosion C_xH_y sur les paramètres électriques de la décharge. Ceci permet de se rapprocher d'un plasma de CH_4 où l'érosion est en compétition avec le dépôt. Afin de comprendre l'influence du temps de résidence sur la compétition érosion/dépôt, nous allons suivre la production d'espèces volatiles en plasma de méthane en fonction de ce paramètre.

5.2 Effet du temps de résidence sur la production d'espèces volatiles en plasma de CH_4 :

Dans les chapitres précédents, le mécanisme de l'érosion a été étudié indépendamment du dépôt. Dans ce qui suit, on l'aborde dans un plasma de dépôt. La figure 5.11 présente un spectre de masse des neutres à 20 eV d'un plasma de méthane à 100 W - 20 *sccm* - 1 *mTorr* (Parois à Température ambiante). On distingue la présence d'hydrogène sous forme atomique et moléculaire, du méthane CH_4 et du radical méthyle CH_3 formé par dissociation du méthane dans la décharge. On remarque également la présence de l'acétylène et de l'éthylène ainsi que d'autres espèces hydrocarbonées plus lourdes en plus faible intensité.

En plasma de méthane, la compétition érosion/dépôt aux parois contrôle la formation de poudres et dépend du temps de résidence. Afin de comprendre le rôle de ce paramètre en plasma de méthane et pour expliquer l'évolution de n_e et T_e en plasma de H_2 (parois carbonées

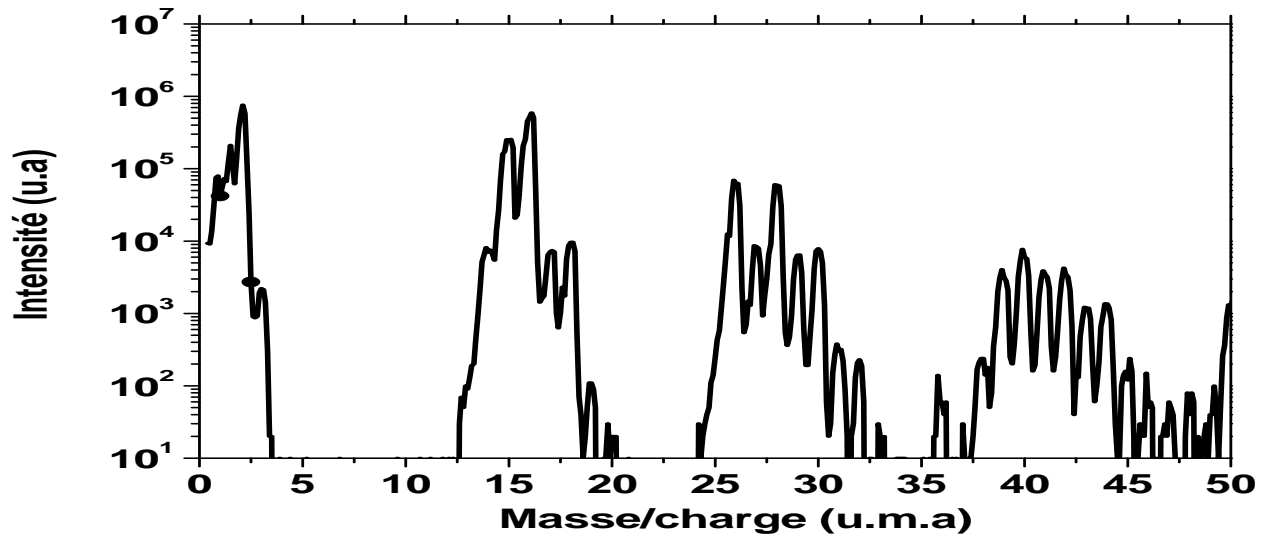


FIGURE 5.11: Spectre de masse des neutres à 20 eV en plasma de méthane à 100 W, 20 sccm 1 mTorr

chauffées) à haut temps de résidence, on a choisi d'analyser la décharge de méthane en fonction du temps de résidence.

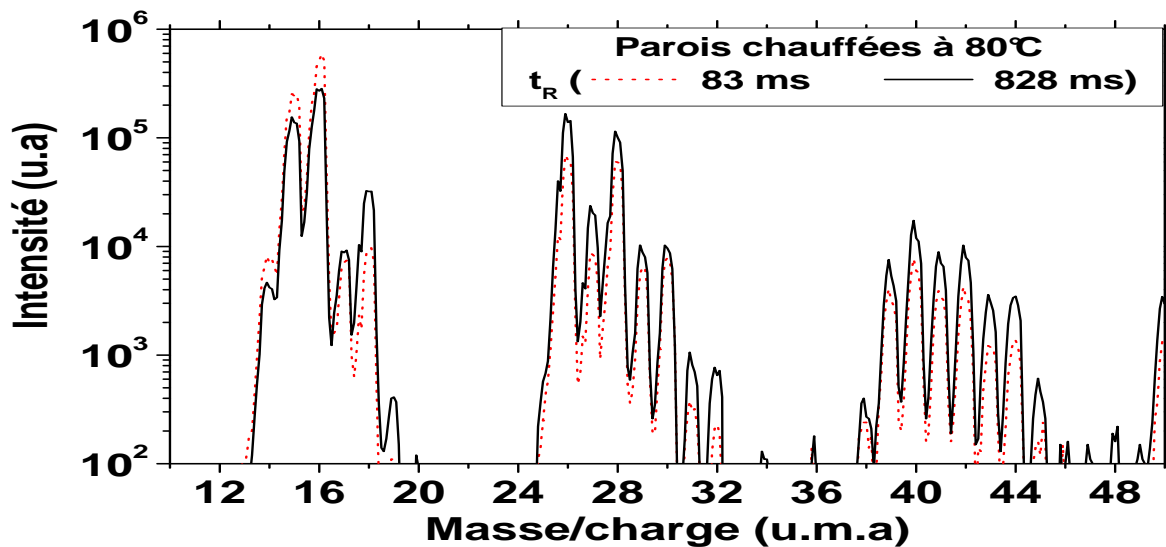


FIGURE 5.12: Spectre de masse dans un plasma de méthane à 100 W, 1 mTorr en parois chauffées à 80°C à deux temps de résidence différents

La figure 5.12 présente deux spectres de masse des neutres en plasma de méthane à 100 W, 1 mTorr en parois chauffées à 80°C à deux temps de résidence différents, un spectre a été enregistré à faible temps de résidence (83 ms) et un autre à temps de résidence élevé (828 ms).

On observe que pour les espèces C_1 formées majoritairement dans la décharge (contribution négligeable des parois) sont plus faibles à un temps de résidence élevé. Par contre, les espèces volatiles $C_2 - 3$ formées aux parois sont plus importantes à temps de résidence élevé. Afin

de quantifier la production d'espèces volatiles provenant des parois, on a suivi les différentes espèces C_{1-3} qui apparaissent dans le spectre de masse en fonction de l'énergie à un temps de résidence élevé avec des parois chauffées à $80^\circ C$.

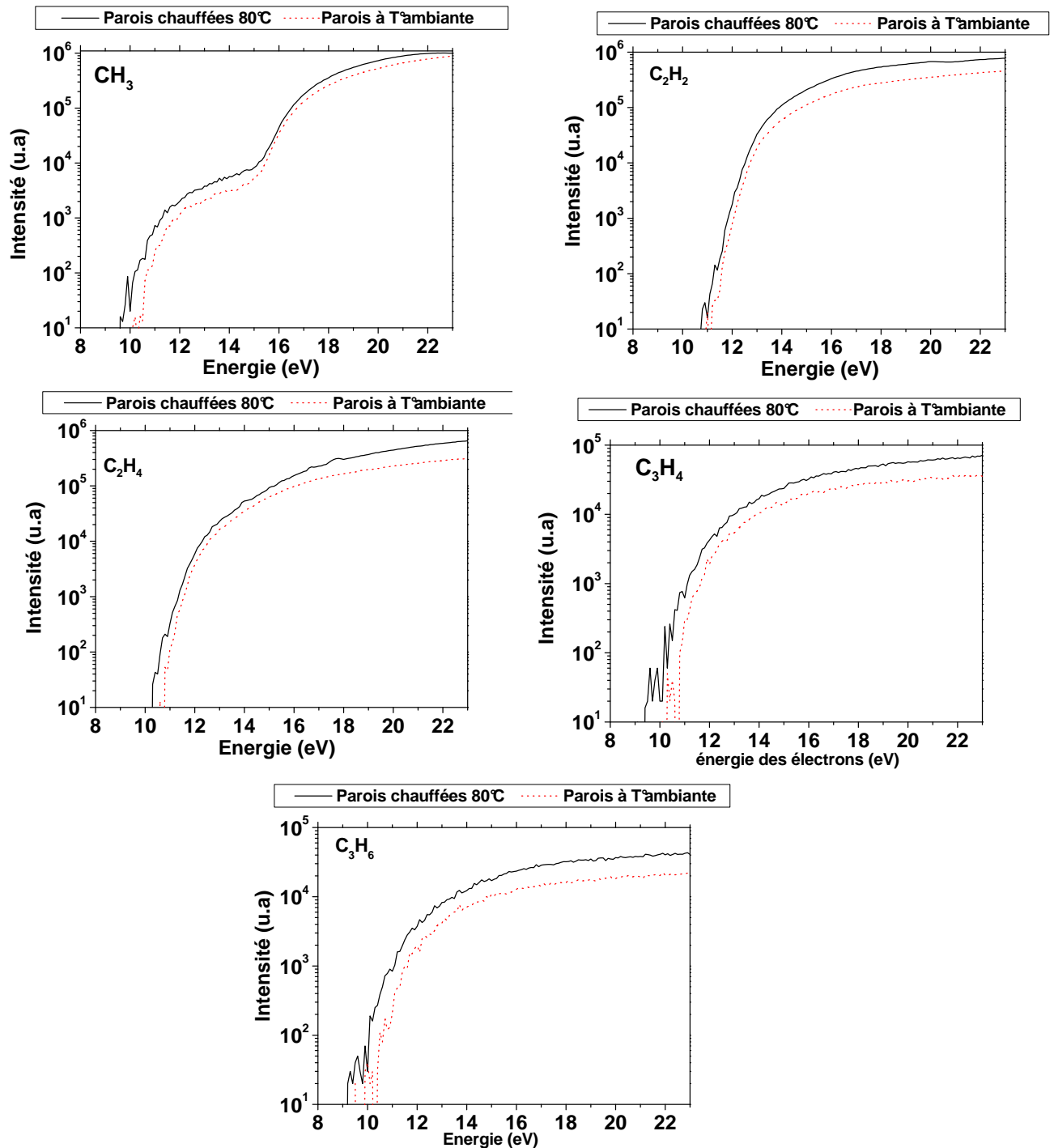


FIGURE 5.13: Spectres en énergie des espèces 15, 26, 28, 40 et 42 à 100 W , 1 mTorr en parois chauffées à $80^\circ C$ et à l'ambiante

La figure 5.13 montre les spectres en énergie entre 8 et 23 eV des espèces $\frac{m}{e} = 15, 26, 28, 40$ et 42 en plasma de méthane à 100 W , 1 mTorr selon la température des parois. On observe de façon générale une augmentation de l'intensité des spectres lorsque les parois sont chauffées. On remarque que les seuils d'apparition de ces espèces correspondent aux seuils des espèces déjà

identifiées pendant l'érosion du dépôt $a-C:H$ par l'hydrogène en post-décharge et en plasma de H_2 . Afin de quantifier l'augmentation de chaque espèce, on a calculé leurs densités relatives. Les résultats sont reproduits au tableau 5.1.

$\frac{m}{e}$ (u.m.a)	Produit d'érosion	Pourcentage
15	CH_3	1,2%
26	C_2H_2	63,6%
28	C_2H_4	22,6%
40	C_3H_4	8,8%
42	C_3H_6	3,6%

TABLE 5.1: Pourcentages des produits d'érosion CH_3 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 et C_3H_6 en plasma de CH_4 à 100 W - 20 sccm - 1 mTorr avec des parois chauffées à 80°C

On remarque que l'augmentation la plus importante est celle des espèces C_2 et particulièrement celle de l'acétylène. En plasma de méthane à plus haute pression (au Torr), il a été démontré que l'acétylène est formé par des réactions en volume [Heintze and Magureanu, 2002]. Cette formation a été expliquée par un schéma réactionnel en volume où la molécule de méthane se transforme en acétylène à travers des réactions chimiques entre neutres (cf figure 5.14). Il ajoute que ces réactions se multiplient avec le temps de résidence.

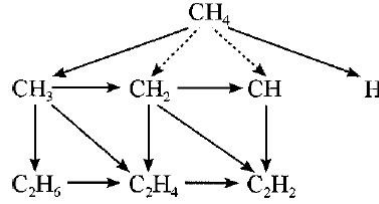


FIGURE 5.14: Schéma sur la formation de l'acétylène en plasma de méthane [Heintze and Magureanu, 2002]

Il a également proposé que les atomes d'hydrogène jouent un rôle important dans ces réactions à travers leurs recombinaisons à la surface en soulignant que cette conversion était activée par la température. D'après l'étude de l'érosion, nous pouvons proposer qu'à basse pression, l'acétylène est formé par l'interaction de l'hydrogène avec le dépôt $a-C:H$.

La figure 5.15 montre l'évolution de l'acétylène en fonction du temps de résidence en plasma de CH_4 à 100 W - 1 mTorr avec des parois chauffées à 80°C. On observe une augmentation de l'acétylène avec le temps de résidence jusqu'à 0,4 s puis une saturation. On remarque que cette évolution est identique à celle observée en plasma de H_2 (cf figure 4.13). Ceci indique clairement que les mécanismes qui conduisent à la formation d'acétylène en plasma de H_2 et en plasma de CH_4 sont similaires. En effet, l'augmentation du temps de résidence prolonge le séjour des espèces dans le volume du réacteur et augmente le nombre de réactions chimiques aux parois. Ceci se traduit par une augmentation de la vitesse d'érosion et par conséquent une production plus importante d'acétylène par érosion du dépôt sur parois chauffées.

La figure 5.16 montre un spectre des ions positifs en plasma de méthane à 150 W - 1 mTorr pour deux temps de résidence 165 et 1653 ms. On observe une diminution de l'intensité du spectre pour les ions C_{1-3} et une absence des ions plus lourds à un temps de résidence élevé.

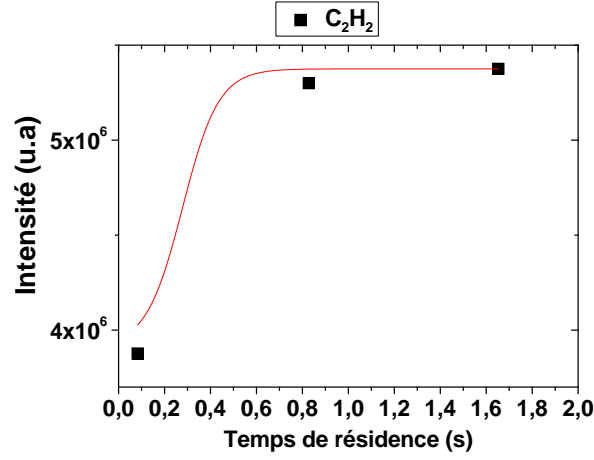


FIGURE 5.15: Evolution de l'acétylène en fonction du temps de résidence en plasma de méthane à 100 W - 1 mTorr en parois chauffées à 80°C

La figure 5.17 montre un spectre des ions négatifs en plasma de méthane à 150 W 1 mTorr pour deux temps de résidence différents 165 et 1653 ms. On observe la prédominance de l'ion négatif $\frac{m}{e} = 25$ (C_2H^-) dans les deux conditions, suivi de l'ion $\frac{m}{e} = 26$ ($C_2H_2^-$), l'ion H^- et d'autres plus lourds comme C_4^- .

En plasma de CH_4 , les ions positifs (au-delà de 20 u.m.a) sont formées aux parois par l'interaction de H avec le dépôt. A temps résidence élevé, l'érosion domine le dépôt et libère plus d'espèces volatiles dans le volume. Ces espèces ne peuvent pas être ionisées vue la faible température électronique en plasma de méthane. Cela favoriserait donc la formation d'ions négatifs. De plus, la présence importante de l'ion C_2H^- dont le seuil d'attachement dissociatif à partir de C_2H_2 est très bas 2 – 3 eV [Azria and Fiquet-Fayard, 1972], ainsi que celle de l'ion $C_2H_2^-$ à temps de résidence élevé peut être corrélée à la production d'acétylène aux parois également plus importante à temps de résidence élevé.

5.3 Comparaison entre un plasma de H_2 avec des parois carbonées et un plasma de CH_4 :

On a constaté une faible valeur de T_e et une saturation de n_e en fonction de la puissance et de la pression en plasma de CH_4 . A temps de résidence élevé, une baisse de T_e et une saturation de n_e en plasma de H_2 (parois carbonées sont chauffées) ont également été mises en évidence. Les valeurs de n_e et T_e en plasma de H_2 à temps résidence élevé (parois carbonées chauffées) se rapprochent de celles en plasma de CH_4 . En effet, la production d'espèces volatiles aux parois plus élevée en plasma de H_2 à temps de résidence élevé permet de libérer une quantité suffisante

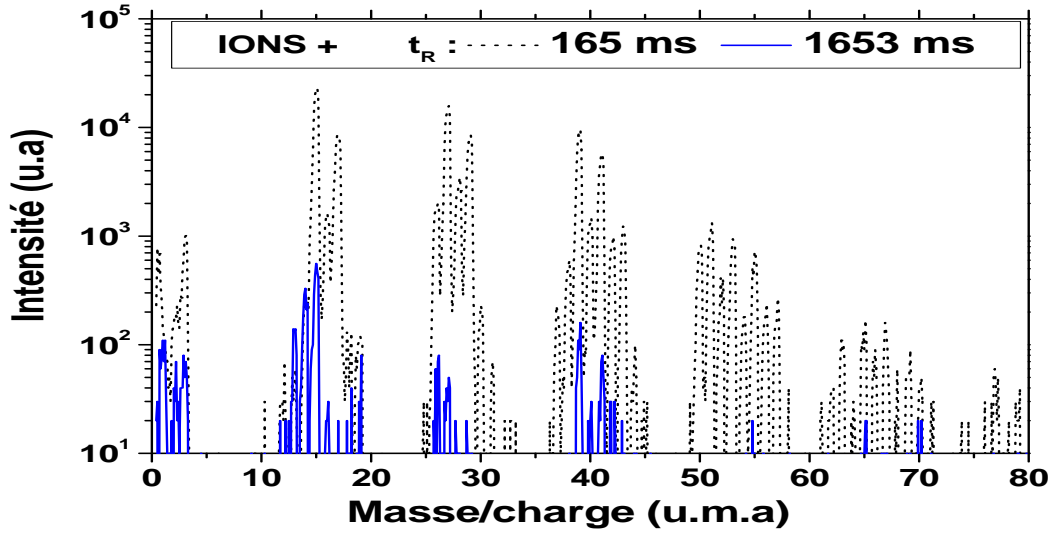


FIGURE 5.16: Spectre des ions positifs pour deux temps de résidence différents en plasma de méthane à 150 W - 1 mTorr

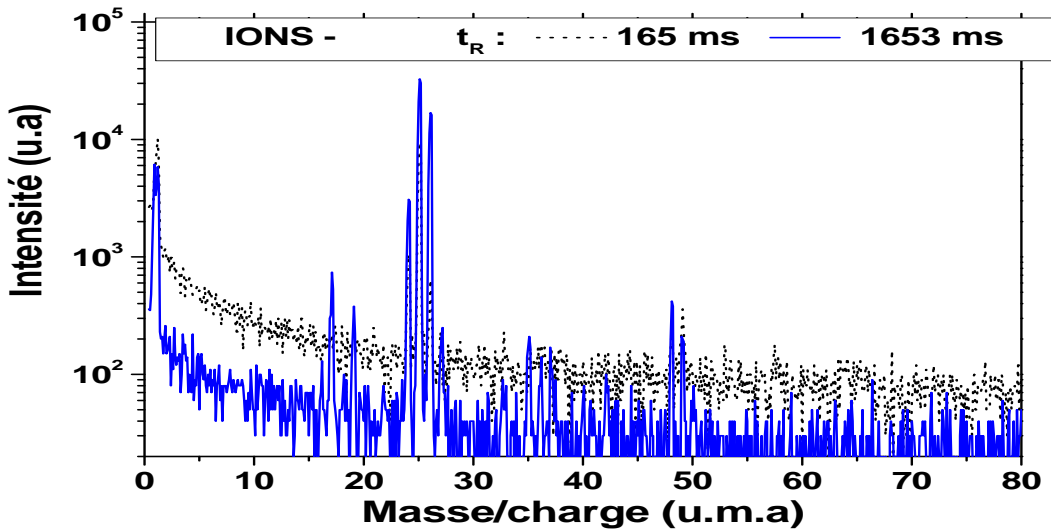


FIGURE 5.17: Spectre de masse des ions négatifs en plasma de méthane à 150 W - 1 mTorr

de méthane dans le volume. Ces molécules de retour vers la décharge peuvent être ionisées et ainsi former un plasma de méthane. Cette transition est effective à temps de résidence élevé.

L'identification des produits d'érosion par spectrométrie de masse en plasma de méthane et en plasma de H_2 avec des parois carbonées montre que ces espèces sont issues de l'érosion du dépôt aux parois par l'hydrogène. Leur évolution similaire en fonction du temps de résidence montre que l'érosion domine le dépôt à un temps de résidence élevé.

Ces caractéristiques communes en plasma de CH_4 et de H_2 à temps de résidence élevé (parois carbonées chauffées) indiquent une grande similarité des processus qui ont lieu dans ces deux décharges. En effet, l'interaction de H avec le dépôt aux parois gouverne la production

d'acétylène dans les deux décharges. A haut temps de résidence où l'érosion domine le dépôt, l'acétylène formé à partir des espèces C_2 issues des parois est à l'origine des ions négatifs observées en plasma de méthane. Il est possible que les valeurs de n_e et T_e légèrement plus basses en plasma de H_2 (parois carbonées chauffées) soient dues à la formation d'ions négatifs par attachement conduisant à une baisse de la densité électronique. La baisse de la densité électronique a également été observée dans les plasmas poudreux comme l'acétylène. Elle a été reliée à une initiation des poudres à partir d'ions négatifs [Deschenaux et al., 1999]. Ces résultats tendent à montrer que la décharge de H_2 à un temps de résidence élevé se rapproche de la décharge de méthane. Cette dernière à temps de résidence élevé se rapproche des conditions d'un plasma poudreux.

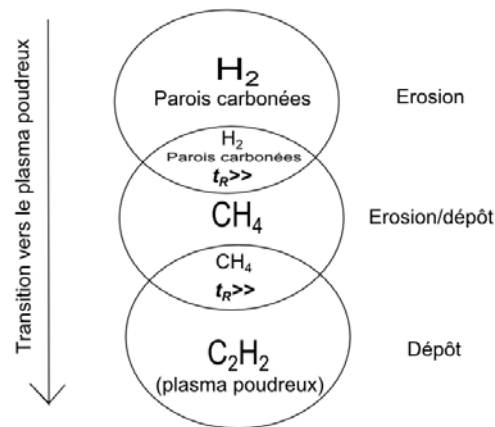


FIGURE 5.18: Transition vers le plasma poudreux

La figure 5.18 illustre cette transition vers un plasma poudreux en prenant comme point de départ un plasma de H_2 où le processus principal est l'érosion jusqu'au plasma d'acétylène, un plasma poudreux où le processus principal est le dépôt et très peu d'érosion car il ne produit que très peu d'hydrogène. Entre les deux, nous avons un plasma de méthane où il y a une compétition entre l'érosion et le dépôt. En effet, en plasma de H_2 , la production de méthane issue de l'érosion en quantité suffisante à temps de résidence élevé permet la transition vers un plasma de méthane. Dans la décharge de méthane, la production d'acétylène en quantité suffisante à temps de résidence élevé permet la formation des ions négatifs C_2H^- qui ont une probabilité de réaction en volume plus élevée à temps de résidence élevé. De plus, leur confinement par le champ magnétique augmente leur probabilité de réaction en volume et compense la faible pression. Ceci leur permet d'initier la formation de poudres comme en plasma RF.

Conclusions :

On a tenté à travers ce travail de comprendre l'interaction de l'hydrogène avec les couches $a-C:H$ dans le but d'arriver à une meilleure compréhension des procédés plasma *RCE* de dépôt où la compétition érosion/dépôt aux parois gouvernent la physico-chimie et la transition vers le plasma poudreux en CH_4 dans ce type de réacteur. En effet, il apparaît clairement que le cycle de l'hydrogène entre sa production dans la décharge, l'érosion qu'il induit et les espèces volatiles qui en résultent domine la physico-chimie dans les procédés plasma de dépôt des couches minces $a-C:H$. L'acétylène formé par dissociation des espèces C_2 issues de l'érosion des parois se retrouve dans la décharge. A temps de résidence élevé, sa présence dans le volume en quantité suffisante conduit à la formation d'ions négatifs acétyléniques (C_2H^-) par attachement dissociatif. Ces espèces suivent des processus complexes de recombinaison en volume assistées par un confinement magnétique conduisant à terme à la formation de poudres.

L'érosion des couches $a-C:H$ par l'hydrogène a été étudiée en post-décharge. Les mesures d'érosion ont mis évidence l'existence de deux régimes : un régime transitoire lié à la diffusion de H dans la couche $a-C:H$ où la vitesse d'érosion évolue avec le temps d'exposition au flux de H et un régime permanent où la vitesse d'érosion est constante. L'utilisation d'un modèle ellipsométrique a permis de mettre en évidence l'existence d'une couche modifiée constante de faible épaisseur pendant le régime transitoire. Les mesures *FTIR* ont montré que l'interaction de l'hydrogène avec la surface de la couche conduit à l'hydrogénation préférentielle des liaisons $CC\ sp^2$. On a estimé expérimentalement une énergie d'activation de 0,2 eV pour l'érosion en post-décharge. Cette énergie d'activation est en accord avec les travaux des pionniers Zielke et al. [Zielke and Gorin, 1955] et ceux plus récents de Zecho et al. [Zecho et al., 2001]. Elle correspond à l'énergie nécessaire à H pour briser une liaison $C - C$ et créer des sites d'accueil pour H à la surface. L'apport d'énergie permettant de briser la dernière liaison $C - C$ reliant les espèces formées à la surface proviendrait des réactions de recombinaison de H à la surface qui sont fortement exothermiques [Hamza et al., 1990, Cacciatore and Rutigliano, 2006a]. Les produits d'érosion ont été identifiés par spectrométrie de masse et sont majoritairement des espèces saturées (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8). Ces espèces seraient le résultats de la recombinaison de radicaux issus de l'érosion avec H sur la surface. L'identification des produits d'érosion issus de l'interaction de des atomes de deutérium avec une couche $a-C:H$ a montré que l'érosion n'est pas sélective et peut produire des espèces $C_xH_yD_z$.

L'érosion a également été étudiée à basse pression en plasma de H_2 . Les mesures *FTIR* ont montré que l'hydrogénation d'une couche $a-C:H$ en plasma H_2 est plus importante qu'en post-décharge. Ceci est le résultat de l'action des ions H^+ rendant cette dernière plus réactive en augmentant le nombre de sites d'accueil pour H à la surface. Les produits d'érosion détectés par spectrométrie de masse sont majoritairement CH_4 et C_2H_2 . On note également que la présence

des ions augmente la vitesse d'érosion et par conséquent celle des produits volatiles. On a également déterminé une énergie d'activation E_a pour l'érosion en plasma de H_2 . Cette énergie est la même que celle obtenue pour CH_3 et CH_4 (produit d'érosion dominant) : $E_a = 0,07-0,08$ eV. Ceci signifie que cette énergie correspond à l'énergie nécessaire à l'hydrogène pour briser une liaison $C-C$ en considérant le schéma de désorption du CH_3 . L'acétylène est formé seulement en plasma de H_2 indiquant qu'il serait issu de l'interaction du plasma avec les produits volatiles formées en surface. L'acétylène peut être formée à partir de la dissociation dans le plasma des espèces C_2 formées à la surface.

L'identification des produits d'érosion par spectrométrie de masse en plasma de CH_4 et en plasma de H_2 (parois carbonées chauffées) montre que ces espèces sont issues de l'érosion du dépôt $a-C:H$ aux parois par l'hydrogène. Les évolutions de la densité et la température électronique en plasma de H_2 (parois carbonées chauffées) montrent qu'à temps de résidence élevé, on s'approche d'un plasma de CH_4 .

La transition vers un plasma poudreux en prenant comme point de départ un plasma de H_2 où le processus principal est l'érosion jusqu'au plasma d'acétylène, un plasma poudreux de dépôt car il ne produit que très peu d'hydrogène. Entre les deux, nous avons un plasma de méthane où il y a une compétition entre l'érosion et le dépôt. En effet, en plasma de H_2 , la production de méthane en quantité suffisante à temps de résidence élevé permet la transition vers un plasma de méthane. Dans la décharge de méthane, la production d'acétylène en quantité suffisante à temps de résidence élevé permet la formation des ions négatifs C_2H^- qui ont une probabilité de réaction en volume plus élevée à temps de résidence élevé. De plus, leur confinement par le champ magnétique augmente leur probabilité de réaction en volume et compense la faible pression ce qui leur permet d'initier la formation de poudres comme en plasma RF. Il apparaît de plus en plus clair que les ions négatifs acétyléniques formés en plasma de méthane à partir de l'acétylène (formé aux parois par l'interaction hydrogène/dépôt $a-C:H$) sont les précurseurs élémentaires de la formation de poudres. La transition vers un plasma *RCE* poudreux de méthane s'opère à haut temps de résidence.

Ce travail est naturellement inachevé et pourrait être poursuivi par de belles perspectives. On en cite la polarisation du porte-substrat afin d'étudier le rôle des ions hydrogène en fonction de leur flux et leur énergie. Dans le but de confirmer l'hypothèse du piègeage magnétique des ions négatifs initiant la formation de poudres dans le plasma *RCE* de méthane, il serait intéressant d'ajouter des aimants permanents aux parois lors d'un plasma de méthane à temps de résidence élevé et suivre l'évolution de la production de poudres. Enfin, il serait intéressant de développer un modèle de dynamique moléculaire qui tient compte des recombinaisons, de l'hydrogénation des liaisons $CC(sp^2, sp^3)$ et de la formation des espèces volatiles afin de confronter notre compréhension à l'expérience.

Annexe 1 : introduction aux plasmas :

Les plasmas constituent 99% de l'univers observable, des étoiles à l'ionosphère passant par le vent solaire ou encore la foudre, une des manifestations les plus impressionnantes qui s'offre à nos yeux. Ils sont incontestablement l'état de la matière le plus courant dans l'univers et pourtant leur étude n'a commencé qu'au 20^{ème} siècle. L'emploi du mot plasma pour désigner les gaz ionisés date de 1927 ; on le doit à l'Américain Irving Langmuir (1881 – 1957). Les années qui suivirent ont connu l'émergence de la recherche sur les plasmas de fusion comme moyen de production d'énergie ainsi que la chimie dite moderne exploitant les plasmas réactifs hors équilibre (plasmas froids) et abandonnant la combustion.

Les plasmas se distinguent par la température et la densité des électrons qui les composent. La figure 5.19 présente une classification des plasmas naturels et artificiels en fonction de leurs caractéristiques (densité et température). Les plasmas froids utilisés en laboratoire se situent en température entre les flammes et la couronne solaire et en densité de charge entre les aurores et les éclairs.

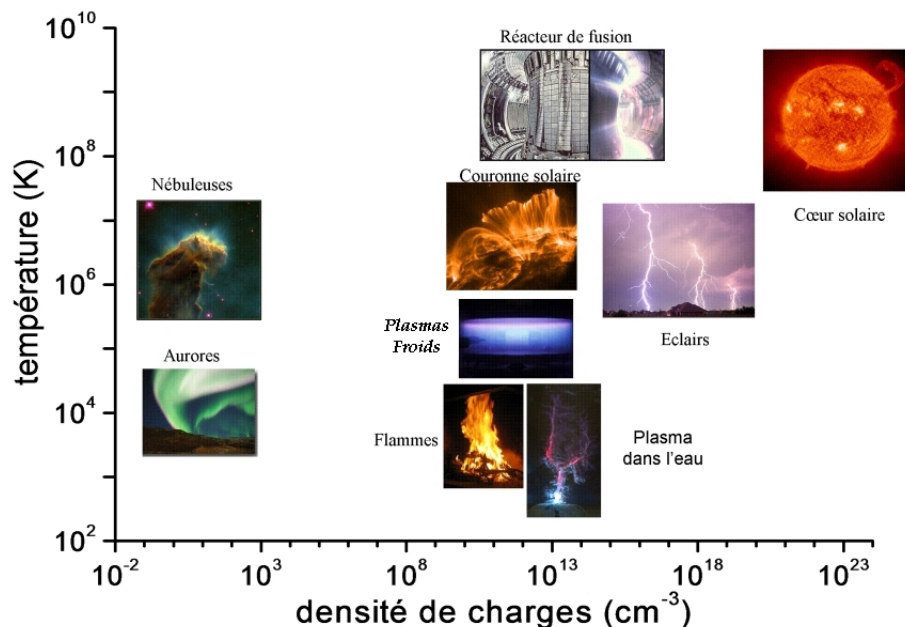


FIGURE 5.19: Caractéristiques des différents plasmas

Le plasma est un gaz ionisé macroscopiquement neutre réagissant collectivement aux perturbations extérieures. Les particules qui le constitue vibrent à des pulsations caractéristiques afin

de garantir sa neutralité globale au-delà de la longueur de Debye λ_D qui représente l'échelle spatiale limite qui sépare le milieu quasi-neutre $\lambda \gg \lambda_D$ et le milieu où la quasi-neutralité n'est plus assurée $\lambda \ll \lambda_D$. Cette longueur est donnée par la formule suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_e^2}} = 69,09 \cdot \sqrt{\frac{T_e (eV)}{n_e (cm^{-3})}}$$

Avec :

- ϵ_0 la permittivité du vide.
- k_B la constante de Boltzmann.
- q_e , n_e et T_e sont respectivement la charge, la densité et la température électronique. En physique, la notion de température évoque l'équilibre thermodynamique, c'est le cas par exemple des plasmas thermiques comme les plasmas d'arc électrique. Toutefois, il existe des plasmas hors équilibre thermodynamique où la notion de température perd son sens. Dans ce cas, on préfère parler de température pour chaque type de particule qui constitue le plasma. La longueur de Debye est la distance au bout de laquelle la perturbation due à la présence de l'ion est écrantée par les électrons. On peut considérer qu'à des échelles spatiales supérieures à la longueur de Debye, le plasma est quasi-neutre et on peut modéliser le plasma par un ensemble d'ions se déplaçant lentement et baignés dans un fluide d'électrons. Une limitation de cette approche tient au nombre d'électrons présents dans la sphère de Debye afin que l'écrantage puisse vraiment avoir lieu ; il faut donc que :

$$\frac{4}{3} n \pi \lambda_D^3 \gg 1$$

En règle générale, on considère que l'écrantage peut avoir lieu si la particule se déplace moins vite que celles qui seraient responsables de cet écrantage. Ainsi, dans certains cas il peut être nécessaire de prendre en compte la contribution des ions. Il s'agit alors d'un écrantage Debye-Huckel.

Lorsqu'un plasma est perturbé, les électrons et les ions oscillent pour écranter cette perturbation chacun à une fréquence propre qu'on appelle la fréquence plasma :

$$\omega_{Pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad \text{pour les électrons.}$$

$$\omega_{Pi} = \sqrt{\frac{n_i e^2}{\epsilon_0 m_i}} \quad \text{pour les ions.}$$

Les oscillations des charges électriques peuvent être comprises grâce au raisonnement suivant : si les électrons d'une zone du plasma sont déplacés, alors les ions de cette zone, n'ayant que peu bougé du fait de leur masse importante, vont exercer sur ces électrons une force de Coulomb attractive. Ceux-ci vont donc revenir progressivement vers leur position initiale, oscillant à cette fréquence caractéristique qui représente aussi une fréquence de coupure. Ainsi, une onde

électromagnétique oscillant à une fréquence inférieure à ω_{Pe} ne pourra pas se propager dans le plasma. Ceci explique les possibilités de communication par les ondes radio car ayant une pulsation inférieure à ω_{Pe} , pulsation de l'ionosphère, elles sont sans cesse réfléchies.

Les plasmas se distinguent également par leur degré d'ionisation α qui s'écrit :

$$\alpha = \frac{n_e}{n + n_e}$$

Avec :

- n la densité des neutres.
- n_e la densité électronique.

Si $\alpha < 1 \implies$ le plasma est dit faiblement ionisé.

Si $\alpha \approx 1 \implies$ il est dit fortement ionisé.

Si on rapproche le degré d'ionisation des interactions particulières, on pourra aussi classer selon les mêmes catégories : un gaz faiblement ionisé a des fréquences de collision électron-neutre supérieures aux fréquences de collision électron-ion ou électron-électron et le contraire pour un gaz fortement ionisé.

Dans le cas des plasmas hors-équilibre, la température des électrons est très supérieure à celle des ions : $T_i \ll T_e$. Les ions sont considérés comme froids. En effet, chaque électron créé dans le plasma ne voit autour de lui que les espèces neutres du gaz. Dans les plasmas chauds, les ions sont chauds $T_i \approx T_e$. Les plasmas chauds demandent plus d'énergie pour leur création, et donc les installations qui les produisent sont moins nombreuses car plus coûteuses (TS, JET, ITER).

Les plasmas peuvent être décrits suivant deux approches différentes. La première est une approche cinétique particulière en considérant une fonction de distribution pour chaque espèce qui obéit à l'équation de Boltzmann. En intégrant cette fonction de distribution, on obtient les différents moments qui sont la densité de particules, la température et le flux de chaleur etc. La deuxième approche consiste à considérer le plasma comme un fluide régi par l'équation de Navier-Stokes compte-tenu des interactions collectives dominant sa cinétique.

- Approche cinétique :

Le plasma est alors décrit par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f_i}{\partial r} + \frac{\Sigma F}{m} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial v} = C(f_i)$$

Avec :

- f_i la fonction de distribution de chaque type de particules (i) dans le plasma.
- r les coordonnées spatiales
- ΣF les forces appliquées aux particules.
- $C(f_i)$ le terme collisionnel qui dépend de f_i (équation couplée).

Ce dernier terme peut s'annuler en l'absence de collisions pour aboutir à une équation plus simple appelée équation de Vlasov. La résolution de cette équation pour chaque type de particules permet d'avoir les fonctions de distribution qu'il faut intégrer pour trouver les différents

moments cités plus haut. Cette approche est la plus précise car elle tient compte de l'aspect particulier du plasma, mais la moins commode car très difficile à résoudre.

– Approche fluide :

Le plasma peut également être considéré comme un fluide qui répond collectivement à une perturbation extérieure pouvant être régi par les équations fluides suivantes :

Equation de continuité :

$$\frac{dn_s}{dt} + n_s \nabla \cdot V_s = Source - Perte$$

Equation du mouvement :

$$n_s m_s \frac{dV_s}{dt} = q_s n_s (E + V_s \times B) - \nabla P_s - n_s m_s \nu V_s$$

avec s chaque espèce présente dans le plasma (ex : électrons, ions, radicaux,...)

Les conditions d'équilibre dynamique du plasma sont données par l'équations de continuité. Elle tient compte de tous les phénomènes qui font varier la densité des espèces en fonction du temps. Dans la deuxième équation, le mouvement des espèces chargées dans le plasma dépend des champs électromagnétiques appliqués, des forces de pression liées à la diffusion des espèces et des forces de viscosité qui dépendent des collisions. La résolution de ces équations pour chaque type de particules permet de déterminer les grandeurs plasma le concernant comme la densité, la température ou le flux de chaleur. Cette approche plus simple n'est pas réductrice. Bien au contraire, elle tient compte des interactions collectives via les fréquences de collisions individuelles des particules avec les champs électromagnétiques appliqués.

Dans un plasma, le libre parcours moyen λ_m représente la distance parcourue par une molécule avant de subir une autre collision. Il est donné par :

$$\lambda_m = \frac{1}{n_n \sigma}$$

Avec :

– n_n est la densité de neutres par m^3 en considérant une distribution maxwelienne.

– σ est la section efficace des collisions élastiques.

Pour des particules de vitesse V , la fréquence de collision entre les neutres s'obtient en considérant une distribution de Maxwell-Boltzmann pour les vitesses :

$$\nu = n_n \sigma V$$

Pour décrire la diffusion des espèces dans un plasma, l'équation du mouvement en considérant un plasma isotherme dans le cas stationnaire s'écrit :

$$V = \pm \frac{e}{m\nu} E - \frac{k_B T}{m\nu} \frac{\nabla n}{n} = \mu E - D \frac{\nabla n}{n}$$

Avec μ la mobilité des espèces et D leur coefficient de diffusion reliés par la relation d'Einstein suivante :

$$\mu = \frac{|q| D}{k_B T}$$

Le flux Γ_j de l'espèce j peut s'écrire comme ceci :

$$\Gamma_j = nV_j = \mu_j nE - D_j \nabla n$$

La loi de Fick est un cas spécial où les espèces sont neutres et le champ électrique est nul ($E = 0$) ou lorsque les particules sont neutres ($\mu = 0$) :

$$\Gamma_j = -D_j \nabla n$$

La loi de Fick traduit le fait que la diffusion est un processus de marche aléatoire pour lequel le flux net de la région dense à la région moins dense a pour cause la densité de particules plus élevée dans la région dense. Le flux est proportionnel au gradient de densité. Le coefficient de diffusion est déterminée à partir de la formule suivante :

$$D = \frac{k_B T_g \lambda_m}{\langle V \rangle . m}$$

avec : $\langle V \rangle = \left(\frac{8k_B T_g}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$

Pour un plasma, la loi de Fick n'est pas nécessairement suivie car il peut y avoir des mouvements organisés dus aux ondes plasmas. Pour un champ E non nul à l'état stationnaire, les flux électronique et ionique sont égaux à la paroi :

$$\Gamma_i = \Gamma_e = \Gamma$$

Dans le corps du plasma, le plasma est quasi neutre $n_i = n_e = n$. On obtient donc :

$$\Gamma = \mu_e nE - D_e \nabla n = \mu_i nE - D_i \nabla n$$

$$E = \frac{D_i - D_e}{\mu_i + \mu_e} \frac{\nabla n}{n}$$

L'intérêt de l'équation ci-dessus est qu'elle permet d'exprimer le champ E en fonction du gradient de densité. En remplaçant par l'expression du champ E dans l'équation du flux d'ions, on retrouve la loi de Fick, mais avec un nouveau coefficient de diffusion dite - ambipolaire -. Si ce coefficient est constant, l'équation de diffusion devient :

$$\Gamma = -\mu_i \frac{D_i - D_e}{\mu_i + \mu_e} \nabla n - D_i \nabla n$$

$$\Gamma = -\frac{\mu_e D_i + \mu_i D_e}{\mu_i + \mu_e} \nabla n$$

$$D_a = \frac{\mu_e D_i + \mu_i D_e}{\mu_i + \mu_e}$$

On peut estimer l'ordre de grandeur de D_a en considérant que $\mu_e \gg \mu_i$ en utilisant la relation d'Einstein entre μ et D :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_a \nabla^2 n$$

$$D_a = D_i + \frac{\mu_i}{\mu_e} D_e = D_i + \frac{T_e}{T_i} D_i$$

$$D_a = \frac{T_e}{T_i} D_i$$

L'effet du champ électrique ambipolaire est donc d'accélérer la diffusion des ions. La diffusion est donc contrôlée par l'espèce la plus lente. La vitesse de diffusion d'un plasma peut être ralentie en incluant un champ magnétique. Sans collisions, les particules ne diffusent pas perpendiculairement au champ, elles continuent leur mouvement cyclotron le long des lignes de champ B . Les collisions permettent aux particules chargées de diffuser de manière perpendiculaire au champ B . La géométrie de l'expérience détermine si la diffusion ambipolaire perpendiculaire au champ se produit ou si elle est court-circuitée par la diffusion le long du champ.

On n'a évoqué le plasma pour l'instant que dans un espace infini afin de pouvoir traiter ce qui se passe dans le volume. On a parlé d'un milieu macroscopiquement neutre mais avec des interactions électromagnétiques à une échelle inférieure à la longueur de Debye. En réalité, les plasmas naturels comme les étoiles ou l'ionosphère sont confinés par la gravité mais à notre échelle les plasmas de laboratoire sont confinés dans une enceinte métallique sous vide. les gradients présents dans le plasma force les particules à diffuser vers les parois à la masse ; ce qui provoque un écart à la neutralité. le plasma répond en écrantant cette perturbation. Aussi, le plasma peut être vu comme un ensemble solidaire qui quand il est perturbé envoie ses électrons pour neutraliser la perturbation électrostatique. En quelques sorte, il se protège contre l'enceinte qui le confine en créant la gaine de charge d'espace.

La gaine électrostatique est la région où se produit l'essentiel de la chute de potentiel entre le plasma et les parois. Elle contient plus de charges positives que négatives et agit comme une barrière électrostatique confinant les électrons dans le plasma. La figure 5.20 montre le profil du potentiel et du champ électrique dans un plasma RF entre deux électrodes confiné dans une enceinte à vide. On distingue deux zones : la zone du plasma où le potentiel est constant et la zone de la gaine où se produit la chute du potentiel entre les électrodes et le plasma.

Lorsqu'un corps isolé est plongé dans un plasma, les électrons ayant une mobilité très élevée par rapport aux ions, le corps se charge donc négativement ce qui provoque la répulsion des électrons et l'attraction des ions. Pour ce corps isolé (comme un substrat), il se crée un équilibre entre le flux d'ions et le flux d'électrons. Il se fixe donc à un potentiel inférieur au potentiel plasma appelé potentiel flottant V_f . En général, la différence entre le potentiel plasma et le potentiel flottant est de l'ordre de 10 à 20 V. Il existe une zone de transition quasi-neutre entre la gaine électrostatique et le plasma dans laquelle le potentiel se rapproche lentement de V_p : c'est la pré-gaine.

Considérons un plasma avec des ions froids ($T_i = 0$) et des électrons à l'équilibre de Boltzmann. L'équation du mouvement pour les ions devient :

$$(V \cdot \nabla) V = -\frac{e}{m_i} \nabla \Phi$$

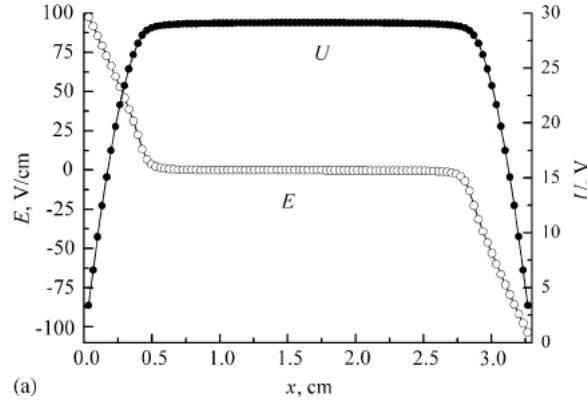


FIGURE 5.20: Profil du potentiel moyen U et du champ électrique moyen E dans une décharge RF entre les deux électrodes calculés par un modèle à $p = 13,3 \text{ Pa}$, $U_{RF} = 55 \text{ V}$ [Lisovski and Yegorenkov, 2006]

L'équation du mouvement pour les électrons devient :

$$0 = -\nabla P + n_e q E$$

la première équation concerne les ions, elle se réduit à la conservation de l'énergie en prenant $x = 0$ à l'entrée de la gaine et $\Phi(0) = 0$. De plus, le flux est conservatif, puisque les processus d'ionisation dans la gaine sont négligeables :

$$n_i(x)V(x) = n_{is}V_s \implies n_i = n_{is} \left(1 - \frac{2e\Phi}{m_i V_s^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

Avec : V_s et n_{is} la vitesse des ions et leur densité à lisière de la gaine.

La deuxième équation concerne les électrons, elle devient :

$$n_e(x) = n_e(0) \exp\left(\frac{e\Phi}{kT_e}\right)$$

Résolvons la loi de Poisson dans la gaine en remplaçant les expressions de n_i et n_e :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0}(n_e - n_i) = \frac{e}{\epsilon_0} \left(n_e(0) \exp\left(\frac{e\Phi}{kT_e}\right) - n_{is} \left(1 - \frac{2e\Phi}{m_i V_s^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \right)$$

Cette équation n'admet de solution physique qu'au prix d'une contrainte sur la valeur V_s , la valeur de la vitesse des ions à la lisière de la gaine. Ce critère permet de définir le flux de particules chargées sortant du plasma confiné par les gaines électrostatiques, et ainsi établir l'équilibre de la décharge. Ce critère est le critère de - Bohm - :

$$V_s \geq u_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}}$$

Ce critère signifie qu'il n'existe une zone de séparation de charge stable confinant un plasma électriquement neutre que si les ions ont au moins la vitesse de Bohm à l'entrée de cette gaine

de charge d'espace. Le fait que cette vitesse dépende de la température électronique n'est pas surprenant : à l'état stationnaire, on a vu que le flux d'ions devait être égale au flux d'électrons. Si le libre parcours moyen d'une particule est supérieur à la largeur de la gaine électrostatique, il n'y a pas de collisions entre les particules et la gaine apparaît sombre : elle est non-collisionnelle. Le modèle de diffusion ambipolaire est une bonne approximation lorsque le libre parcours des particules chargées est très petit devant les dimensions du réacteur (pressions plus élevées). Dans ce cas, la perte des électrons est efficacement ralentie par la diffusion. Lorsqu'au contraire, le libre parcours moyen devient comparable (voir supérieur) aux dimensions du réacteur, alors les collisions électrons-neutres sont très peu efficaces pour piéger les électrons dans le plasma. Le confinement se fait alors de manière électrostatique par la gaine de charge d'espace. Dans les réacteurs plasma à basse pression, on se trouve dans ce dernier cas où les électrons sont confinés par la gaine. Seuls les électrons les plus énergétiques qui arrivent à sortir du plasma. Ces électrons avec leur température plus élevée accomplissent l'essentiel des réactions chimiques dans la phase gaz.

Annexe 2 : Hyperconjugaison :

En chimie, dans le cadre de l'approximation de Huckel, une des hypothèses fondamentales dans la théorie des orbitales moléculaires consiste en la non-interaction des orbitales π avec les orbitales σ comme dans la molécule d'éthylène C_2H_4 (cf figure 5.21).

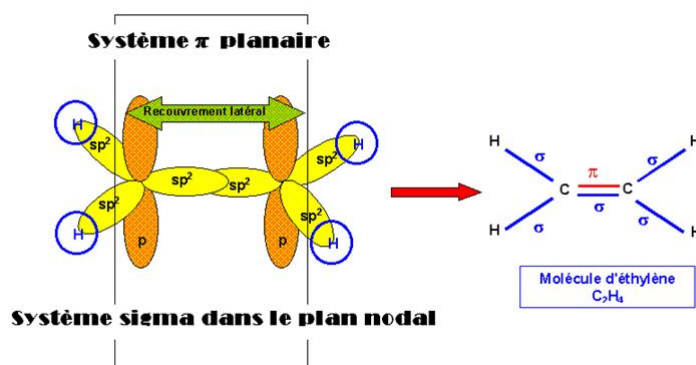


FIGURE 5.21: Molécule d'éthylène

Si cette hypothèse est justifiée dans le cas où le système π est dans un plan et le nuage σ situé dans le plan nodal du système π , elle perd toute sa validité dans un système où par exemple on ajoute le méthyle CH_3 à la place d'un hydrogène dans la molécule d'éthylène C_2H_4 . Alors que la théorie des orbitales moléculaires dans le cas de l'éthylène ne comportait pas d'interaction entre les orbitales $2p^z$ des carbones et les orbitales $1s$ des hydrogènes, cette interaction peut avoir lieu en substituant un CH_3 à un H comme le montre la figure 5.22 représentant la nouvelle molécule, grâce à sa forme hyperconjuguée stabilisant ce radical substitué. Les orbitales $1s$ de H interagissent avec l'orbitale $2p$ incomplète et stabilise la déficience électronique.

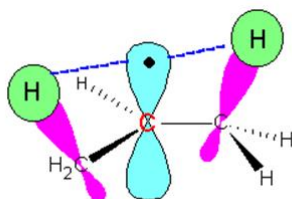


FIGURE 5.22: Structure hyperconjuguée de la molécule C_3H_6

Les interactions entre les orbitales p de la molécule d'éthylène C_2H_4 et des orbitales s de H est expliquée par le fait qu'un groupement s avoisinant une liaison p peut "injecter" des électrons

dans celle-ci ce qui provoque un recouvrement global des orbitales. Ceci a pour conséquences, la variation de longueur de la liaison, une Barrière de rotation plus élevée pour cette nouvelle structure et surtout la stabilisation des radicaux substitués en abaissant leur énergie de liaison car leurs degrés de liberté ont diminué.

Annexe 3 :

Diffusion :

Dans notre réacteur à basse pression (1 *mTorr*) avec un plasma faiblement ionisé et un champ magnétique localisé, c'est la diffusion de Fick vers les parois qui gouverne la physico-chimie de la décharge. Le coefficient de diffusion de H dans le réacteur est estimé à $D = 197,28 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

On applique la loi de diffusion dans le cas du plasma de H_2 pour calculer le profil de densité des atomes d'hydrogène dans le réacteur. Pour cela, on considère un seul processus de création par dissociation de H_2 par collisions électroniques et un processus de perte par diffusion aux parois. L'équation du bilan des particules s'écrit :

$$\frac{\partial [H]}{\partial t} = \text{Source} - \text{Perte} = n_e [H_2] k_{diss} - \nu_D [H]$$

Avec :

- k_{diss} le coefficient de la réaction de dissociation qui dépend de T_e [Janev et al., 1987] de H_2 par impact électronique.
- ν_D la fréquence de diffusion.

Le terme source S est connu et le coefficient de diffusion D aussi, en intégrant deux fois l'équation de continuité en géométrie sphérique :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n(r)}{\partial r} \right) = -\frac{S}{D} r^2$$

$$\frac{\partial n(r)}{\partial r} = \frac{C_1}{r^2} - \frac{S}{3D} r$$

$$n(r) = C_2 - \frac{C_1}{r} - \frac{S}{6D} r^2$$

le terme en $1/r$ diverge, donc $C_1 = 0$. Le profil de densité peut s'exprimer ainsi :

$$n(r) = n_0 - \frac{S}{6D} r^2$$

Seulement on ne connaît pas $n(r=0) = n_0$ la densité de H au centre, pour cela, on remplace l'expression de $n(r)$ dans celle du flux en utilisant la condition au bord de Chantry dans une géométrie sphérique [Chantry, 1987] :

$$\Gamma = -D \frac{\partial n(r)}{\partial r} = \frac{SR}{3} = \left(\frac{1 - k_R}{1 + k_R} \right) \sqrt{\frac{2k_B T_g}{\pi m}} n(R)$$

Avec :

- R le rayon du réacteur.
- k_R le coefficient de réflexion choisi à 0,6.

$$n(R) = \frac{SR}{3} \left(\left(\frac{1 - k_R}{1 + k_R} \right) \sqrt{\frac{2k_B T_g}{\pi m}} \right)^{-1}$$

La densité au centre n_0 peut être exprimée en fonction de $n(R)$:

$$n_0 = n(R) + \frac{S}{6D} R^2$$

Le profil de densité peut s'écrire :

$$n(r) = \frac{SR}{3} \left(\left(\frac{1 - k_R}{1 + k_R} \right) \sqrt{\frac{2k_B T_g}{\pi m}} \right)^{-1} + \frac{S}{6D} (R^2 - r^2)$$

La figure 5.23 montre l'allure du profil de densité obtenu :

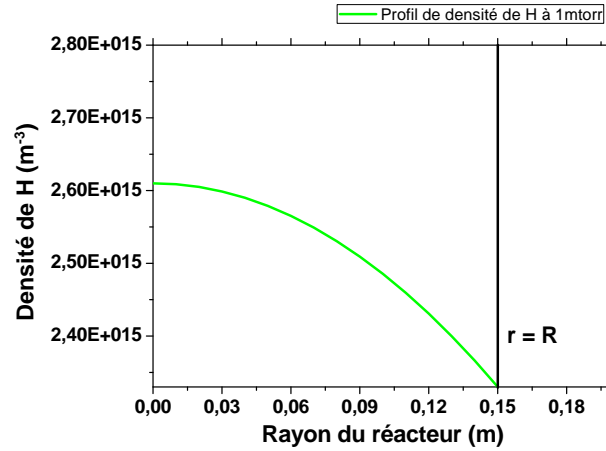


FIGURE 5.23: Profil de densité de H dans le réacteur

La pente douce confirme l'aspect non collisionnel du plasma dominé par une diffusion très élevée aux parois. L'extrapolation de la pente est de l'ordre du libre parcours moyen car si on considère une réflexion nulle, l'équation exprimant le flux devient :

$$\Gamma = -D \frac{\partial n(r)}{\partial r} = \sqrt{\frac{2k_B T_g}{\pi m}} n(R) = \frac{1}{2} V_{th} n(R)$$

Avec : $V_{th} = \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi m}}$

La variation radiale de densité de H peut s'exprimer par l'équation :

$$\frac{1}{n(R)} \frac{\partial n(r)}{\partial r} = -\frac{V_{th}}{2D} = -\frac{1}{\lambda_m}$$

On remarque que c'est une droite dont la pente est de l'ordre du libre parcours moyen λ_m .

Bibliographie

CEA : maitriser la fusion magnetique. <http://www-fusion-magnetique cea.fr/>.

NIST. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/molTable.html>, a.

NIST-electron ionization threshold for acetylene. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74862&Mask=20>, b.

NIST-electron ionization threshold for ethane. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74840&Mask=20>, c.

NIST-electron ionization threshold for ethylene. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74851&Mask=20>, d.

NIST-electron ionization threshold for methane. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74828&Mask=20>, e.

Sol Aisenberg. Ion-Beam deposition of thin films of diamondlike carbon. *Journal of Applied Physics*, 42(7) : 2953, 1971. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.1660654.

J.C. Angus, H.A. Will, and W.S. Stanko. Growth of diamond seed crystals from the vapour at sub atmospheric pressure. *Journal of Crystal Growth*, 3_4 :172, 1968. ISSN 0022-0248. doi : 10.1016/0022-0248(68)90121-8.

C.I.H Ashby. Chemical erosion of first wall materials by atomic hydrogen at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 123(1-3) :1406–1411, 1984. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(84)90276-9.

DE Aspnes, JB Theeten, and F Hottier. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry. *Physical Review B*, 20(8) :3292, October 1979.

Jennifer W. Au, Glyn Cooper, and C. E. Brion. The molecular and dissociative photoionization of ethane, propane, and n butane : absolute oscillator strengths (10-80 eV) and breakdown pathways. *Chemical Physics*, 173(2) :241–265, 1993. ISSN 0301-0104. doi : 10.1016/0301-0104(93)80143-W.

Peter Awakowicz, Roland Schwefel, Manfred Werder, and Wolfgang Kasper. Energy-mass spectrometry and automatic langmuir probe measurements in reactive ICP plasmas for diamond deposition. *Surface and Coatings Technology*, 98(1-3) :1020–1026, January 1998. ISSN 0257-8972. doi : 10.1016/S0257-8972(97)00228-4.

R. Azria and F. Fiquet-Fayard. Electronic dissociative attachment on C₂H₂ and C₂D₂. *Journal de Physique*, 33(7), 1972. doi : 10.1051/jphys :01972003307066300.

Damien Bachelier. Thèse sur la formation d'hydrogene moleculaire sur des grains carbonés du milieu inter-stellaire. role de la surface, de sa relaxation, de sa morphologie. December 2008.

- M. Balooch and D. R. Olander. Reactions of modulated molecular beams with pyrolytic graphite hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 63(11) :4772, 1975a. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.431274.
- M. Balooch and D.R. Olander. Hydrogen attack of fusion reactor first walls made of graphite. *Transactions of the American Nuclear Society*, 22 :164–165, 1975b. 22.
- M Basu, J Dutta, S Chaudhuri, AK Pal, and M Nakayama. Determination of stress of DLC films from below band gap optical absorption measurements. *Vacuum*, 47(3) :233–238, March 1996. ISSN 0042-207X. doi : 10.1016/0042-207X(95)00223-5.
- R. J. Bell. Introductory fourier transform spectroscopy. *New York : Academic Press*, 1972.
- J. Benedikt, D.J. Eijkman, W. Vandamme, S. Agarwal, and M.C.M. van de Sanden. Threshold ionization mass spectrometry study of hydrogenated amorphous carbon films growth precursors. *Chemical Physics Letters*, 402(1-3) :37–42, January 2005. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/j.cplett.2004.12.005.
- J. Berkowitz, J. P. Greene, H. Cho, and B. Ruscic. The ionization potentials of CH₄ and CD₄. *The Journal of Chemical Physics*, 86(2) :674, 1987. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.452268.
- J. Berndt, S. Hong, E. Kovacevic, I. Stefanovic, and J. Winter. Dust particle formation in low pressure ar CH₄ and ar C₂H₂ discharges used for thin film deposition. *Vacuum*, 71(3) :377, 2003. ISSN 0042-207X. doi : 10.1016/S0042-207X(02)00767-4.
- J. Biener, U. A. Schubert, A. Schenk, B. Winter, C. Lutterloh, and J. Koppers. A surface reaction with atoms : Hydrogenation of sp and sp² hybridized carbon by thermal H(D) atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 99(4) :3125, 1993. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.465166.
- J. Biener, A. Schenk, B. Winter, C. Lutterloh, U. A. Schubert, and J. Koppers. Hydrogenation of amorphous c : H surfaces by thermal h (D) atoms. *Surface Science*, 307-309(Part 1) :228–234, 1994. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/0039-6028(94)90399-9.
- J Biener, A Schenk, B Winter, C Lutterloh, A Horn, and J Koppers. Elementary steps of the interaction of c : H film surfaces with thermal H/D atoms. *Vacuum*, 46(8-10) :903–906, 1995. ISSN 0042-207X. doi : 10.1016/0042-207X(95)00068-2.
- J. Biener, A. Schenk, B. Winter, C. Lutterloh, A. Horn, and J. Koppers. Elementary steps of the interaction of aCH film surfaces with thermal h d atoms. *Vacuum*, 46(8-10) :903, 2000. ISSN 0042-207X. doi : 10.1016/0042-207X(95)00068-2.
- R. Botter. Mass-Spectrometric study of photoionization. IV. ethylene and 1,2-Dideuteroethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 45(4) :1298, 1966. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1727750.
- J. E. Braun, Th. Mehnert, and H. J. Neusser. Binding energy of van der waals- and hydrogen-bonded clusters by threshold ionization techniques. *International Journal of Mass Spectrometry*, 203(1-3) :1–18, December 2000. ISSN 1387-3806. doi : 10.1016/S1387-3806(00)00384-5.
- G.J.H. Brussaard, M. van der Steen, M. Carrere, M.C.M. van de Sanden, and D.C. Schram. Langmuir probe measurements in expanding magnetized argon, nitrogen and hydrogen plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 98(1-3) :1416–1419, January 1998. ISSN 0257-8972. doi : 10.1016/S0257-8972(97)00251-X.
- F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf. Man-Made diamonds. *Nature*, 176(4471) :51–55, 1955. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/176051a0.

- Michael G. Burton, M. Bulmer, A. Moorhouse, T. R. Geballe, and P. W. J. L. Brand. Fluorescent molecular hydrogen line emission in the far-red. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 257 :1P–6P, July 1992.
- M Cacciatore and M Rutigliano. Recombination processes involving h and d atoms interacting with a graphite surface : collisional data relevant to fusion plasma devices. *Physica Scripta*, T124 :80–85, 2006a. ISSN 0031-8949. doi : 10.1088/0031-8949/2006/T124/016.
- M. Cacciatore and M. Rutigliano. Semiclassical molecular dynamics simulation of surface processes : Application to the hydrogen atom recombination on graphite. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106(3) :631–635, 2006b. ISSN 0020-7608. doi : 10.1002/qua.20809.
- Maria Calafat. Formation de poudres dans des decharges d’acetylene en plasma micro-onde multipolaire excite – la resonance cyclotronique electronique repartie etude des nanocomposites carbone-carbone et leurs applications. December 2008.
- Maria Calafat, David Escaich, Richard Clergereaux, Patrice Raynaud, and Yvan Segui. Particle formation in acetylene very low pressure high density magnetized plasmas. *Applied Physics Letters*, 91(18) :181502, 2007. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.2804007.
- A. Canillas, M. C. Polo, J. L. Andujar, J. Sancho, S. Bosch, J. Robertson, and W. I. Milne. Spectroscopic ellipsometric study of tetrahedral amorphous carbon films : optical properties and modelling. *Diamond and Related Materials*, 10(3-7) :1132–1136, 2001. ISSN 0925-9635. doi : 10.1016/S0925-9635(00)00551-3.
- J. Carlier and R. Botter. Photoelectron spectra of ethylene and of the six deuterated derivatives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 17(2) :91–99, 1979. ISSN 0368-2048. doi : 10.1016/0368-2048(79)85031-8.
- F. G. Celii, P. E. Pehrsson, H. t. Wang, and J. E. Butler. Infrared detection of gaseous species during the filament assisted growth of diamond. *Applied Physics Letters*, 52(24) :2043, 1988. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.99575.
- P. J. Chantry. A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density. *Journal of Applied Physics*, 62(4) :1141, 1987. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.339662.
- H. Chatham, D. Hils, R. Robertson, and A. Gallagher. Total and partial electron collisional ionization cross sections for CH₄, C₂H₆, SiH₄, and Si₂H₆. *The Journal of Chemical Physics*, 81(4) :1770, 1984. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.447848.
- Hsiao chu Tsai. Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 5(6) :3287, 1987. ISSN 07342101. doi : 10.1116/1.574188.
- R. E. H. Clark and D. Reiter. *Nuclear fusion research : understanding plasma-surface interactions*. Nuclear fusion research, 2005. ISBN 9783540230380.
- C Cohen-Tannoudji, B Dui, and F Laloe. *Mecanique quantique*, volume 1. Paris, hermann edition, 1973.
- J. Collin and F. P. Lossing. Mass spectra of propyne and propyne-d₃, and the appearance potentials of C₃H₄⁺, C₃H₃⁺ and equivalent deuterated ions. *Journal of the American Chemical Society*, 80(7) :1568–1570, April 1958. doi : 10.1021/ja01540a015.
- A. Consoli. The role of C₂H₄ for the acetylene chemistry in particle forming Ar/He/C₂H₂ plasmas studied via quantitative mass spectrometry. 2009.

- Susan C. Creighan, James S. A. Perry, and Stephen D. Price. The rovibrational distribution of H_2 and HD formed on a graphite surface between 15 and 50 K. *The Journal of Chemical Physics*, 124(11) :114701, 2006. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.2174878.
- H. M. Cuppen and L. Hornekaer. Kinetic monte carlo studies of hydrogen abstraction from graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 128(17) :174707, 2008. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.2913238.
- Thien Hai DAO. Depot de couches minces de silicium a grande vitesse par plasma mdecr. 2007.
- J. W. Davis and A. A. Haasz. Impurity release from low Z materials under light particle bombardment. *Journal of Nuclear Materials*, 241-243 :37, 1997. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/S0022-3115(97)80029-3.
- S. Denifl, S. Matejcák, J.D. Skalny, and T.D. Mark. Electron impact ionization of CH_3D and CD_4 near threshold : Isotope and temperature effects. *International Journal of Mass Spectrometry*, 248(1-2) :29–35, January 2006. ISSN 1387-3806. doi : 10.1016/j.ijms.2005.10.007.
- B.V. Derjaguin, D.V. Fedoseev, V.M. Lukyanovich, B.V. Spitzin, V.A. Ryabov, and A.V. Lavrentyev. Filamentary diamond crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2(6) :380–384, 1968. ISSN 0022-0248. doi : 10.1016/0022-0248(68)90033-X.
- Ch Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, Ch Hollenstein, and P. Fayet. Investigations of CH_4 , C_2H_2 and C_2H_4 dusty RF plasmas by means of FTIR absorption spectroscopy and mass spectrometry. 32(15) :1876, 1999.
- Christian Deschenaux. Thèse sur l'étude de l'origine et de la croissance de particules submicrométriques dans les plasmas radiofréquence réactifs. 2002. URL <http://library.epfl.ch/theses/?nr=2590>.
- Paul Drude. *Ann. Physik. Chemie*, 38 :481, 1890.
- F. Dumont, F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, Y. Ferro, and A. Allouche. Model for thermal desorption of hydrogen atoms from a graphite surface based on kinetic monte carlo simulations. *Physical Review B*, 77(23) :233401, 2008. doi : 10.1103/PhysRevB.77.233401.
- J.M. Dyke, N.B.H. Jonathan, A. Morris, and M.J. Winter. The first ionization potential of the formyl radical, $\text{HCO}(\ ^2\text{A})$, studied using photoelectron spectroscopy. *Molecular Physics*, 39(3) :629–636, 1980. ISSN 0026-8976. doi : 10.1080/00268978000100521.
- S.K. Erements, C.M. Braganza, and G.M. McCracken. Methane formation during the interaction of energetic protons and deuterons with carbon. *Journal of Nuclear Materials*, 63 :399–404, 1976. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(76)90355-X.
- M. Erman, J. B. Theeten, P. Chambon, S. M. Kelso, and D. E. Aspnes. Optical properties and damage analysis of GaAs single crystals partly amorphized by ion implantation. *Journal of Applied Physics*, 56(10) :2664, 1984. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.333785.
- P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Kallne, C. Stromholm, J. Larsson, A. Persson, and R. Zerne. Direct determination of the ionization potential of CO by resonantly enhanced multiphoton ionization mass spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 215(1-3) :173–178, November 1993. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/0009-2614(93)89283-N.
- A. Erradi, R. Clergereaux, and F. Gaboriau. H atom interaction with amorphous hydrocarbon films : Effect of surface temperature, H flux and exposure time. *Journal of Applied Physics*, 107(9) :093305, 2010. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.3369286.
- W. G. Eversole. Heat and free energy of formation of carbon dioxide and of the transition between graphite and diamond. *U.S. Patent*, (3,030,187 et 3,030,188), 1962.

- R. S. Jessup F. D. Rossini. Heat and free energy of formation of carbon dioxide and of the transition between graphite and diamond. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 21 :491, 1938.
- Adam J. Farebrother, Anthony J. H. M. Meijer, David C. Clary, and Andrew J. Fisher. Formation of molecular hydrogen on a graphite surface via an elementary ideal mechanism. *Chemical Physics Letters*, 319(3-4) :303, 2000. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/S0009-2614(00)00128-7.
- Y. Ferro, F. Marinelli, and A. Allouche. Density functional theory investigation of h adsorption and h₂ recombination on the basal plane and in the bulk of graphite : Connection between slab and cluster model. *The Journal of Chemical Physics*, 116(18) :8124, 2002. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1469600.
- Y. Ferro, F. Marinelli, A. Jelea, and A. Allouche. Adsorption, diffusion, and recombination of hydrogen on pure and boron doped graphite surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 120(24) :11882, 2004. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1738636.
- J. Fink, Th. Muller-Heinzerling, J. Pfluger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer, and R. E. Sah. Investigation of hydrocarbon-plasma-generated carbon films by electron-energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*, 30(8) :4713, October 1984. doi : 10.1103/PhysRevB.30.4713.
- A. R. Forouhi and I. Bloomer. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Physical Review B*, 34(10) :7018, November 1986. doi : 10.1103/PhysRevB.34.7018.
- E. Ghio, L. Mattera, C. Salvo, F. Tommasini, and U. Valbusa. Vibrational spectrum of h and d on the (0001) graphite surface from scattering experiments. *The Journal of Chemical Physics*, 73(1) :556, 1980. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.439855.
- V. A. Godyak, R. B. Piejak, and B. M. Alexandrovich. Probe diagnostics of non maxwellian plasmas. *Journal of Applied Physics*, 73(8) :3657, 1993. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.352924.
- S. Gough, C. Schermann, F. Pichou, M. Landau, I. Cadez, and R. I. Hall. The formation of vibrationally excited hydrogen molecules on carbon surfaces. *Astronomy and Astrophysics*, 305 :687, 1996.
- Robert J. Gould and Edwin E. Salpeter. The interstellar abundance of the hydrogen molecule. i. basic processes. *The Astrophysical Journal*, 138 :393, 1963.
- A. Grill. Plasma deposited diamondlike carbon and related materials. *IBM Journal of Research and Development*, 1999.
- A. Grill. Diamond like carbon coatings as biocompatible materials an overview. *Diamond and Related Materials*, 12(2) :166, 2003. ISSN 0925-9635. doi : 10.1016/S0925-9635(03)00018-9.
- E. Lundblad H. Liander. Artificial diamonds. *ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, VÅdsterÅes, Sweden) Journal*, 28.
- A.A. Haasz, J.W. Davis, O. Auciello, P.C. Stangeby, E. Vietzke, K. Flaskamp, and V. Philipps. Synergistic methane formation on pyrolytic graphite due to combined h⁺ ion and h⁰ atom impact. *Journal of Nuclear Materials*, 145-147 :412–416, 1987. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(87)90371-0.
- Alex V. Hamza, Glenn D. Kubiak, and Richard H. Stulen. Hydrogen chemisorption and the structure of the diamond c 100 surface. *Surface Science*, 237(1-3) :35, 1990. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/0039-6028(90)90517-C.
- A.V. Hamza, G.D. Kubiak, and R.H. Stulen. The role of hydrogen on the diamond c 111 reconstruction. *Surface Science*, 206(1-2) :L833, 1988. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/0039-6028(88)90005-2.

- R. Hauert. A review of modified DLC coatings for biological applications. *Diamond and Related Materials*, 12 (3-7) :583, 2003. ISSN 0925-9635. doi : 10.1016/S0925-9635(03)00081-5.
- M. Heintze and M. Magureanu. Methane conversion into acetylene in a microwave plasma : Optimization of the operating parameters. *Journal of Applied Physics*, 92(5) :2276, 2002. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.1497457.
- Joseph O. Hirschfelder. Semi-Empirical calculations of activation energies. *The Journal of Chemical Physics*, 9 (8) :645, 1941. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1750966.
- L. Horneker, E. Rauls, W. Xu, Zcaron. Scaronljivanccaronanin, R. Otero, I. Stensgaard, E. Lagsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher. Clustering of chemisorbed H(D) atoms on the graphite (0001) surface due to preferential sticking. *Physical Review Letters*, 97(18) :186102, 2006a. doi : 10.1103/PhysRevLett.97.186102.
- L. Horneker, Zcaron. Scaronljivanccaronanin, W. Xu, R. Otero, E. Rauls, I. Stensgaard, E. Lagsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher. Metastable structures and recombination pathways for atomic hydrogen on the graphite (0001) surface. *Physical Review Letters*, 96(15) :156104, 2006b. doi : 10.1103/PhysRevLett.96.156104.
- J. Houska, J.E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu. Formation and behavior of unbonded hydrogen in aCH of various compositions and densities. *Surface and Coatings Technology*, 203(24) :3770, 2009. ISSN 0257-8972. doi : 10.1016/j.surfcoat.2009.06.022.
- W. L. Hsu. Chemical erosion of graphite by hydrogen impact : A summary of the database relevant to diamond film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 6(3) :1803–1811, 1988. doi : 10.1116/1.575257.
- W. Hwang, Y.-K. Kim, and M. E. Rudd. New model for electron-impact ionization cross sections of molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 104(8) :2956, 1996. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.471116.
- Farahjabeen Islam, Elspeth R. Latimer, and Stephen D. Price. The formation of vibrationally excited HD from atomic recombination on cold graphite surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 127(6) :064701, 2007. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.2754684.
- Bret Jackson and Didier Lemoine. Eley rideal reactions between h atoms on metal and graphite surfaces : The variation of reactivity with substrate. *The Journal of Chemical Physics*, 114(1) :474, 2001. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1328041.
- Ratko K Janev, William D Langer, Douglas E. Post, and Kenneth Evans. Elementary processes in hydrogen-helium plasmas : Cross sections and reaction rate coefficients. *Springer Series on Atoms and Plasmas*, 4 : 335, 1987.
- Bhavin N. Jariwala, Cristian V. Ciobanu, and Sumit Agarwal. Atomic hydrogen interactions with amorphous carbon thin films. *Journal of Applied Physics*, 106(7) :073305, 2009. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.3238305.
- L. Jeloica and V. Sidis. DFT investigation of the adsorption of atomic hydrogen on a cluster model graphite surface. *Chemical Physics Letters*, 300(1-2) :157, 1999. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/S0009-2614(98)01337-2.
- P. Joshi and S.P. Tarafdar. Molecular hydrogen in intercloud medium. *Astrophysics and Space Science*, 49(1) : 217–227, 1977. 49.
- Mutsukazu Kamo, Yoichiro Sato, Seiichiro Matsumoto, and Nobuo Setaka. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *Journal of Crystal Growth*, 62(3) :642–644, 1983. ISSN 0022-0248. doi : 10.1016/0022-0248(83)90411-6.
- Yong-Ki Kim and Karl K. Irikura. Electron-impact ionization cross sections for polyatomic molecules, radicals, and ions. *AIP Conference Proceedings*, 543(1) :220–241, November 2000. doi : 10.1063/1.1336281.

- Young C. Kim and Michel. Boudart. Recombination of oxygen, nitrogen, and hydrogen atoms on silica : kinetics and mechanism. *Langmuir*, 7(12) :2999–3005, 1991. doi : 10.1021/la00060a016.
- R Krassig, D Reinke, and H Baumgartel. Photo-reaktionen kleiner organischer molekule II. die photoionenspektren der isomeren propylen-cyclopropan und acetaldehyd-athylenoxyd. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem*, 78 :425, 1974.
- Jurgen Koppers. The hydrogen surface chemistry of carbon as a plasma facing material. *Surface Science Reports*, 22(7-8) :249–321, 1995. ISSN 0167-5729. doi : 10.1016/0167-5729(96)80002-1.
- Irving Langmuir. *Collected Works*, volume 4. New York, g, smitt, pergamon edition, 1961.
- Elsbeth R. Latimer, Farahjabeen Islam, and Stephen D. Price. Studies of HD formed in excited vibrational states from atomic recombination on cold graphite surfaces. *Chemical Physics Letters*, 455(4-6) :174, 2008. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/j.cplett.2008.02.105.
- M. Laux, H. Grote, K. GÄijnther, A. Herrmann, D. Hildebrandt, P. Pech, H.-D. Reiner, H. Wolff, and G. Ziegenhagen. Results from a double-sided langmuir probe in t-10, and an extended model of a probe in a streaming magnetized plasma. *Journal of Nuclear Materials*, 162-164 :200–207, April 1989. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(89)90270-5.
- Antoine Lavoisier. Sur la destruction du diamant par le feu. Sur la destruction du diamant par le feu, 1862.
- Alan H. Lettington. Applications of diamond like carbon thin films. *Carbon*, 36(5-6) :555, 1998. ISSN 0008-6223. doi : 10.1016/S0008-6223(98)00062-1.
- Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley and Sons, 2005. ISBN 9780471720010.
- V.A. Lisovskiyy and V.D. Yegorenkov. Double layer onset inside the near-electrode sheath of a RF capacitive discharge in oxygen. *Vacuum*, 80(5) :458–467, January 2006. ISSN 0042-207X. doi : 10.1016/j.vacuum.2005.07.038.
- X. W. Liu, J. H. Lin, C. H. Tseng, and H. C. Shih. Optical and structural properties of the amorphous carbon nitride by ecr plasma. *Materials Chemistry and Physics*, 72(2) :258, 2001. ISSN 0254-0584. doi : 10.1016/S0254-0584(01)00448-5.
- F. P. Lossing, A. W. Tickner, and W. A. Bryce. The ionization potentials of the deuterated methanes. *The Journal of Chemical Physics*, 19(10) :1254, 1951. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1748007.
- T. D. Mark and E. Hille. Cross section for single and double ionization of carbon dioxide by electron impact from threshold up to 180 eV. *The Journal of Chemical Physics*, 69(6) :2492, 1978. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.436935.
- Rocco Martinazzo and Gian Franco Tantardini. Quantum effects in an exoergic, barrierless reaction at high collision energies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(42) :9379–9383, 2005. doi : 10.1021/jp053820c.
- Rocco Martinazzo and Gian Franco Tantardini. Quantum study of eley rideal reaction and collision induced desorption of hydrogen atoms on a graphite surface. i. h chemisorbed case. *The Journal of Chemical Physics*, 124(12) :124702, 2006. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.2177654.
- Seiichiro Matsumoto, Yoichiro Sato, Masayuki Tsutsumi, and Nobuo Setaka. Growth of diamond particles from methane hydrogen gas. *Journal of Materials Science*, 17(11) :3106–3112, 1982. ISSN 0022-2461. doi : 10.1007/BF01203472.

- Haruki Matsuo, Kazuya Kanasugi, Yasuharu Ohgoe, Kenji K. Hirakuri, and Yasuhiro Fukui. Biocompatibility of aCH film coating for synthetic vascular graft. *Diamond and Related Materials*, 18(5-8) :1031, 2009. ISSN 0925-9635. doi : 10.1016/j.diamond.2009.01.009.
- H.A.J. McIntyre and D.A Williams. Interstellar hydrogen atoms on graphite grains. *Nature*, 223(5205) :487–488, 1969. 223.
- B. V. Mech, A. A. Haasz, and J. W. Davis. Chemical erosion of pyrolytic graphite by low energy h^+ and d^+ impact. *Journal of Nuclear Materials*, 241-243 :1147, 1997. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/S0022-3115(97)80210-3.
- Anthony J. H. M. Meijer, Adam J. Farebrother, David C. Clary, and Andrew J. Fisher. Time dependent quantum mechanical calculations on the formation of molecular hydrogen on a graphite surface via an eley rideal mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(11) :2173–2182, 2001. doi : 10.1021/jp003839+.
- Anthony J. H. M. Meijer, Andrew J. Fisher, and David C. Clary. Surface coverage effects on the formation of molecular hydrogen on a graphite surface via an eley rideal mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(50) :10862–10871, 2003. doi : 10.1021/jp035809n.
- Y. Miura, H. Kasai, W. Dino, H. Nakanishi, and T. Sugimoto. First principles studies for the dissociative adsorption of h_2 on graphene. *Journal of Applied Physics*, 93(6) :3395, 2003. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.1555701.
- M. Moisan and Z. Zakrzewski. New surface wave launchers for sustaining plasma columns at submicrowave frequencies (1 to 300 MHz). *Review of Scientific Instruments*, 58(10) :1895, 1987. ISSN 00346748. doi : 10.1063/1.1139539.
- W. Moller and W. Eckstein. Tridyn – a TRIM simulation code including dynamic composition changes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2 (1-3) :814–818, March 1984. ISSN 0168-583X. doi : 10.1016/0168-583X(84)90321-5.
- Wolfhard Moller, Wolfgang Fukarek, Klaus Lange, Achim von Keudell, and Wolfgang Jacob. Mechanisms of the deposition of hydrogenated carbon films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34 :2163–2171, 1995. ISSN 0021-4922. doi : 10.1143/JJAP.34.2163.
- M.A. Morel. *L’acetylene. Theorie. Applications*. Paris, 55. Quai des Grands-Augustins, 1903.
- S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis. The dynamics of h_2 formation on a graphite surface at low temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(3) :506, 2003.
- S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis. Quantum dynamics of h_2 formation on a graphite surface through the langmuir hinshelwood mechanism. *The Journal of Chemical Physics*, 121(13) :6493, 2004a. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1781118.
- S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis. Role of surface relaxation in the eley rideal formation of h_2 on a graphite surface. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(41) :8571, 2004b. doi : 10.1021/jp049969q.
- S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis. Wave packet study of h_2 formation on a graphite surface through the langmuir hinshelwood mechanism. *The Journal of Chemical Physics*, 122(19) :194702, 2005. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1896353.
- Andre R. Muniz and Dimitrios Maroudas. Hydrogenation effects on the structure and morphology of graphene and single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 108(11) :113532, 2010. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.3514158.

- Nobuki Mutsukura. Deposition of hydrogenated carbon film in a magnetically confined CH₄ rf discharge. *Vacuum*, 56(2) :129–132, February 2000. ISSN 0042-207X. doi : 10.1016/S0042-207X(99)00180-3.
- T. NAKANO and H. SUGAI. Partial cross sections for electron impact dissociation of CF₄ into neutral radicals. *Japanese journal of applied physics*, 31(9A) :2919, 1992. ISSN 0021-4922.
- Marco Buongiorno Nardelli, B. I. Yakobson, and J. Bernholc. Mechanism of strain release in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 57(8) :R4277, 1998. doi : 10.1103/PhysRevB.57.R4277.
- G.S. Oehrlein, T. Schwarz-Selinger, K. Schmid, M. Schluter, and W. Jacob. Stages in the interaction of deuterium atoms with amorphous hydrogenated carbon films : Isotope exchange, soft-layer formation, and steady-state erosion. *Journal of Applied Physics*, 108(4) :043307, 2010. doi : DOI : 10.1063/1.3474988. 108.
- P. Oelhafen and A. Schuler. Nanostructured materials for solar energy conversion. *Solar Energy*, 79(2) :110–121, August 2005. ISSN 0038-092X. doi : 10.1016/j.solener.2004.11.004.
- Z. J. Pan and R. T. Yang. The mechanism of methane formation from the reaction between graphite and hydrogen. *Journal of Catalysis*, 123(1) :206–214, 1990. ISSN 0021-9517. doi : 10.1016/0021-9517(90)90169-K.
- P. Parneix and Ph. Brechignac. Molecular dynamics simulation of the h₂ recombination on a graphite surface. *Astronomy and Astrophysics*, 334 :363, 1998.
- James C. Person. Isotope effects in the photoionization yields and the absorption cross sections for acetylene, propyne, and propene. *The Journal of Chemical Physics*, 53(5) :1767, 1970. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1674254.
- V. Philipps, K. Flaskamp, and E. Vietzke. A comparative study of the chemical erosion of different types of graphite and the influence of nickel surface contaminations. *Journal of Nuclear Materials*, 123(1-3) : 1440–1446, 1984. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(84)90282-4.
- P Plessis and P Marmet. Electroionization study of acetylene and fragment ions. *Int.J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 70 :23, 1986.
- Pierre Plessis and Paul Marmet. Electroionization study of ethylene : ionization and appearance energies, ion-pair formations, and negative ions. *Canadian Journal of Physics*, 65(2) :165–172, 1987. ISSN 0008-4204. doi : 10.1139/p87-027.
- Tomas Polcar, Tomas Vitu, Ladislav Cvrcak, Rudolf Novak, Jiri Vyskocil, and Albano Cavaleiro. Tribological behaviour of nanostructured ti CH coatings for biomedical applications. *Solid State Sciences*, 11(10) :1757, 2009. ISSN 1293-2558. doi : 10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.006.
- Tsv.K. Popov, M. Dimitrova, and F.M. Dias. Determination of the electron density in current-less argon plasma using langmuir probe measurements. *Vacuum*, 76(2-3) :417–420, November 2004. ISSN 0042-207X. doi : 10.1016/j.vacuum.2004.07.079.
- J. Ree, Y. H. Kim, and H. K. Shin. Dynamics of h₂ formation on a graphite surface. *Chemical Physics Letters*, 353(5-6) :368–378, 2002. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/S0009-2614(02)00026-X.
- A. Rhallabi and Y. Catherine. Computer simulation of a carbon-deposition plasma in CH₄. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19(2) :270–277, April 1991. ISSN 0093-3813. doi : 10.1109/27.106824.
- J. Robertson. Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons. *Physical Review Letters*, 68(2) : 220, 1992. doi : 10.1103/PhysRevLett.68.220.

-
- J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 37(4-6) : 129–281, May 2002. ISSN 0927-796X. doi : 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- Tanglaw Roman, Wilson Agerico Dino, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Tsuyoshi Sugimoto, and Kyouchi Tange. Hydrogen pairing on graphene. *Carbon*, 45(1) :218, 2007. ISSN 0008-6223. doi : 10.1016/j.carbon.2006.09.027.
- D Rosenthal, F Bertoldi, and S Drapatz. ISO-SWS observations of OMC-1 : h2 and fine structure lines. *Astronomy and Astrophysics*, 356(2) :705–723, 2000.
- J. Roth, H. Plank, and R. Schworer. Erosion of si and ti doped graphites due to deuterium irradiation. *Physica Scripta*, T64 :67, 1996. ISSN 0031-8949. doi : 10.1088/0031-8949/1996/T64/010.
- Joachim Roth. Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices. *Journal of Nuclear Materials*, 266-269 :51, 1999. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/S0022-3115(98)00658-8.
- Benoit Rouffet. Th  se sur l  tude d  un reacteur de post-decharge d  azote en flux dedie    la decontamination de l  instrumentation medicale. application    la determination des probabilites de recombinaison heterogene de l  azote atomique. 2008.
- N. Rougeau, D. Teillet-Billy, and V. Sidis. Double h atom adsorption on a cluster model of a graphite surface. *Chemical Physics Letters*, 431(1-3) :135–138, November 2006. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/j.cplett.2006.09.069.
- P. Ruffieux, O. Groning, M. Biemann, P. Mauron, L. Schlapbach, and P. Groning. Hydrogen adsorption on sp2 bonded carbon influence of the local curvature. *Physical Review B*, 66(24) :245416, 2002. doi : 10.1103/PhysRevB.66.245416.
- M. Rutigliano and M. Cacciatore. Isotope and surface temperature effects for hydrogen recombination on a graphite surface. *ChemPhysChem*, 9(1) :171, 2008. doi : 10.1002/cphc.200700394.
- M. Rutigliano, M. Cacciatore, and G. D. Billing. Hydrogen atom recombination on graphite at 10 k via the eley rideal mechanism. *Chemical Physics Letters*, 340(1-2) :13, 2001. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/S0009-2614(01)00366-9.
- M. Schmidt, R. Foest, and R. Basner. Mass spectrometry in plasma physics. *Le Journal de Physique IV*, 08 (PR7) :10, 1998. doi : 10.1051/jp4 :1998719.
- T. Schwarz Selinger, M. Meier, C. Hopf, A. von Keudell, and W. Jacob. Can plasma experiments unravel microscopic surface processes in thin film growth and erosion? implications of particle beam experiments on the understanding of aCH growth. *Vacuum*, 71(3) :361, 2003. ISSN 0042-207X. doi : 10.1016/S0042-207X(02)00764-9.
- Xianwei Sha and Bret Jackson. First principles study of the structural and energetic properties of h atoms on a graphite (0 0 0 1) surface. *Surface Science*, 496(3) :318, 2002. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/S0039-6028(01)01602-8.
- Xianwei Sha, Bret Jackson, and Didier Lemoine. Quantum studies of eley rideal reactions between h atoms on a graphite surface. *The Journal of Chemical Physics*, 116(16) :7158, 2002. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1463399.
- Xianwei Sha, Bret Jackson, Didier Lemoine, and Bruno Lepetit. Quantum studies of h atom trapping on a graphite surface. *The Journal of Chemical Physics*, 122(1) :014709, 2005. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1827601.
-

- D. Shiner, J. M. Gilligan, B. M. Cook, and W. Lichten. H₂, d₂, and HD ionization potentials by accurate calibration of several iodine lines. *Physical Review A*, 47(5) :4042, May 1993. doi : 10.1103/PhysRevA.47.4042.
- Masanori Shinohara, Ken Cho, Hiromichi Shibata, Keishi Okamoto, Tatsuyuki Nakatani, Yoshinobu Matsuda, and Hiroshi Fujiyama. Interaction between hydrogen plasma and hydrogenated amorphous carbon film, investigated by infrared spectroscopy. *Thin Solid Films*, 516(13) :4379, 2008. ISSN 0040-6090. doi : 10.1016/j.tsf.2007.10.014.
- Keith B. Snow and Timothy F. Thomas. Mass spectrum, ionization potential, and appearance potentials for fragment ions of sulfuric acid vapor. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 96(1) : 49–68, February 1990. ISSN 0168-1176. doi : 10.1016/0168-1176(90)80041-Z.
- R. E. Stallcup, A. F. Aviles, and J. M. Perez. Atomic resolution ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy of epitaxial diamond (100) films. *Applied Physics Letters*, 66(18) :2331, 1995. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.113973.
- J. A. Steckel, G. Kresse, and J. Hafner. Structural characterization of the hydrogen covered c(100) surface by density functional theory calculations. *Physical Review B*, 66(15) :155406, 2002. doi : 10.1103/PhysRevB.66.155406.
- Roger Stockbauer and Henry M. Rosenstock. Kinetic shift in methane and allene ion fragmentation. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 27(2) :185–195, June 1978. ISSN 0020-7381. doi : 10.1016/0020-7381(78)80038-2.
- J Swift. *Electrical probes for plasma diagnostics*. Iliffe Books ; ;American Elsevier, London ;New York, 1969. ISBN 9780444196941.
- V. Tarnovsky, A. Levin, H. Deutsch, and K. Becker. Electron impact ionization of CD_x (x=1-4). *Journal of Physics B (Atomic, Molecular and Optical Physics)*, 29(1) :139–152, January 1996. doi : DOI : 10.1088/0953-4075/29/1/017. 29.
- John C. Traeger. A study of the allyl cation thermochemistry by photoionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 58 :259–271, June 1984. ISSN 0168-1176. doi : 10.1016/0168-1176(84)80034-8.
- Tan Vinh Tran. Carcterisation et modelisation des plasmas micro-ondes multi-dipolaires : Application a la pulverisation assistee par plasma multi-dipolaires. December 2006.
- Guy TURBAN, Marjan ZARRABIAN, and Junegie HONG. Plasma deposition of diamond-like carbon and carbon-nitride films in an electron cyclotron resonance-radio frequency discharge. 1999.
- S. Veprek, A.P. Webb, H.R. Oswald, and H. Stuessi. Effect of radiation damage on the erosion of graphite by atomic hydrogen. *Journal of Nuclear Materials*, 68(1) :32–38, 1977. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(77)90213-6.
- E. Vietzke. Isotope dependence of the chemical erosion of graphite by Hydrogen/Deuterium implantation. 39 (4) :363, 2002. doi : 10.3327/jnst.39.363.
- E. Vietzke and V. Philipps. Surface modification due to hydrogen graphite interaction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 23(4) :449–457, 1987. ISSN 0168-583X. doi : 10.1016/0168-583X(87)90470-8.
- E. Vietzke and V. Philipps. Hydrocarbon formation on carbon surfaces facing a hydrogen plasma. *Fusion Technology*, 15(1) :108–117, 1989. 15.

- E. Vietzke, K. Flaskamp, and V. Philipps. Hydrocarbon formation in the reaction of atomic hydrogen with pyrolytic graphite and the synergistic effect of argon ion bombardment. *Journal of Nuclear Materials*, 111-112 :763–768, 1982. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(82)90302-6.
- E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Philipps, G. Esser, P. Wienhold, and J. Winter. Chemical erosion of amorphous hydrogenated carbon films by atomic and energetic hydrogen. *Journal of Nuclear Materials*, 145-147 :443–447, 1987. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(87)90378-3.
- E. Vietzke, V. Philipps, and K. Flaskamp. Chemical reactivity of atomic hydrogen on graphite pre irradiated by hydrogen and argon ions. *Journal of Nuclear Materials*, 162-164 :898–903, 1989. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(89)90382-6.
- E. Vietzke, M. Wada, and M. Hennes. Reflection and adsorption of deuterium atoms and molecules on graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 266-269 :324–329, 1999. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/S0022-3115(98)00665-5.
- A. von Keudell and W. Jacob. Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 79(2) :1092, 1996. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.360796.
- A. von Keudell, T. Schwarz Selinger, and W. Jacob. Simultaneous interaction of methyl radicals and atomic hydrogen with amorphous hydrogenated carbon films. *Journal of Applied Physics*, 89(5) :2979, 2001. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.1343894.
- Achim von Keudell and Wolfgang Jacob. Elementary processes in plasma surface interaction : H atom and ion induced chemisorption of methyl on hydrocarbon film surfaces. *Progress in Surface Science*, 76(1-2) :21, 2004. ISSN 0079-6816. doi : 10.1016/j.progsurf.2004.05.001.
- Karl-Michael Weitzel, Joachim Mahnert, and Martin Penno. ZEKE-PEPICO investigations of dissociation energies in ionic reactions. *Chemical Physics Letters*, 224(3-4) :371–380, July 1994. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/0009-2614(94)00567-2.
- Ch. Wild and P. Koidl. Thermal gas effusion from hydrogenated amorphous carbon films. *Applied Physics Letters*, 51(19) :1506, 1987. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.98617.
- R.F. Willis and B. Fitton. Physical adsorption of hydrogen on interstellar graphite grain surfaces. *Astrophysics and Space Science*, 34(1) :57–71, 1975. 34.
- M. Wittmann and J. Kuppers. A model of hydrogen impact induced chemical erosion of carbon based on elementary reaction steps. *Journal of Nuclear Materials*, 227(3) :186, 1996. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(95)00150-6.
- Bernard J. Wood and Henry Wise. Reaction kinetics of gaseous hydrogen atoms with graphite. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(5) :1348, 1969. doi : 10.1021/j100725a028.
- C. Yamabe, S. J. Buckman, and A. V. Phelps. Measurement of free-free emission from low-energy-electron collisions with ar. *Physical Review A*, 27(3) :1345, March 1983. doi : 10.1103/PhysRevA.27.1345. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.27.1345>.
- R. Yamada. CH_mD_n and C₂H_mD_n formation due to interaction of implanted hydrogen and deuterium with graphite. *Journal of Applied Physics*, 67(9) :4118–4125, May 1990. 67.
- Z. Z. Yang, L. S. Wang, Y. T. Lee, D. A. Shirley, S. Y. Huang, and W. A. Lester. Molecular beam photoelectron spectroscopy of allene. *Chemical Physics Letters*, 171(1-2) :9–13, July 1990. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/0009-2614(90)80041-B.

- M. Zarrabian, N. Fourches-Coulon, G. Turban, M. Lancin, and C. Marhic. Effect of negative bias voltage on a-C :H films deposited in electron cyclotron resonance plasma. *Diamond and Related Materials*, 6(5-7) :542–546, April 1997. ISSN 0925-9635. doi : 16/S0925-9635(96)00714-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963596007145>.
- Thomas Zecho, Birgit D. Brandner, Jurgen Biener, and Jurgen Kupperts. Hydrogen induced chemical erosion of aCH thin films product distribution and temperature dependence. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(26) :6194, 2001. doi : 10.1021/jp010013e.
- Thomas Zecho, Andreas Guttler, Xianwei Sha, Bret Jackson, and Jurgen Kupperts. Adsorption of hydrogen and deuterium atoms on the (0001) graphite surface. *The Journal of Chemical Physics*, 117(18) :8486, 2002a. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1511729.
- Thomas Zecho, Andreas Guttler, Xianwei Sha, Didier Lemoine, Bret Jackson, and Jurgen Kupperts. Abstraction of d chemisorbed on graphite (0001) with gaseous h atoms. *Chemical Physics Letters*, 366(1-2) :188–195, 2002b. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/S0009-2614(02)01573-7.
- C. W. Zielke and Everett Gorin. Kinetics of carbon gasification interaction of hydrogen with low temperature char at 1500 f to 1700 f. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(4) :820–825, 1955. doi : 10.1021/ie50544a045.

Résumé de la thèse

Cette thèse porte sur l'interaction de l'hydrogène avec des couches de carbone amorphe hydrogéné ($a-C:H$) dans le cadre du dépôt de ces couches à basse pression dans les réacteurs plasma RCE. Dans ce type de décharge en plasma d'acétylène comme en plasma de méthane à temps de résidence élevé, il se forme des poudres dans le volume du réacteur. Ces nanoparticules en s'incorporant dans le dépôt, lui confère des propriétés optiques, mécaniques ou biologiques intéressantes selon les conditions expérimentales du dépôt. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au mécanisme de l'érosion du dépôt $a-C:H$ par l'hydrogène car il produit les précurseurs de la formation de poudres. Dans ce travail de thèse, l'érosion a été étudiée en post-décharge en fonction de la température et du flux d'hydrogène. Nous avons mis en évidence l'établissement d'un régime permanent précédé d'un régime transitoire qui diminue en augmentant la température ou le flux d'hydrogène. L'étude de l'érosion a également été effectuée en utilisant des outils de diagnostic du matériau tels que l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie FTIR pour caractériser de manière qualitative la modification des couches $a-C:H$ soumises à un flux d'hydrogène. Ceci a permis de mettre en évidence une modification de la couche sur une faible épaisseur et l'hydrogénation préférentielle des liaisons sp^2 de la couche. Les espèces volatiles produites par érosion des couches $a-C:H$ ont été identifiées en utilisant la spectrométrie de masse et la méthode des potentiels d'apparition près du seuil. Les résultats ont montré que le radical méthyle est le produit principal de l'érosion avec des espèces lourdes mais pas d'acétylène. L'érosion a également été étudiée en plasma de H_2 et de CH_4 en utilisant la spectrométrie de masse et la sonde de Langmuir. La production de l'acétylène dans les deux cas montre que l'interaction de l'hydrogène avec le dépôt $a-C:H$ aux parois forme des espèces qui peuvent se dissocier dans le plasma et former l'acétylène. En effet, en plasma de méthane à temps de résidence élevé, l'érosion par les atomes d'hydrogène du dépôt en cours de croissance sur les parois du réacteur produit des espèces volatiles C_xH_y . De retour dans la décharge, les espèces C_2 peuvent être dissociées et former de l'acétylène en quantité suffisante. L'acétylène est à l'origine des ions négatifs C_2H^- qui subissent l'influence du champ magnétique de la source RCE. Ceci leur permet d'augmenter leur probabilité de recombinaison en volume (nucléation, aggrégation, coalescence..) conduisant à la formation de poudres carbonées.

Abstract

This thesis relates to the interaction of hydrogen with hydrogenated amorphous carbon layers ($a-C:H$) within the framework of the deposit of these layers at low pressure in the engines plasma ECR. In this kind of discharge, in acetylene plasma as in methane plasma in high residence time, powders are formed in the volume of the engine. These nanoparticles while being incorporated in the deposit, confers to him optical, mechanical or biological interesting properties following deposition experimental conditions. In this work, we were interested more particularly in the mechanism of erosion of the $a-C:H$ deposit by hydrogen because it produces the precursors of the powder formation. In this work of thesis, erosion was studied in post-discharge conditions versus surface temperature of the layers and incident hydrogen flow. We highlighted the establishment of a permanent mode preceded by a transitory mode which is reduced by increasing the temperature or the flow of hydrogen. The study of erosion was also carried out by using diagnostic tools of material such as spectroscopic ellipsometry and FTIR spectroscopy to characterize in a qualitative way the modification of the layers subjected to a hydrogen flow. This made it possible to highlight a modification of the layer on a low thickness and the preferential hydrogenation of the sp^2 bonds of the layer. Volatile species produced by erosion of the $a-C:H$ layers were identified by using the mass spectrometry and the method of the potentials of appearance close to the threshold. The results showed that methyl radical is the principal product of erosion with heavy species but no acetylene. Erosion was also studied in plasma of H_2 and CH_4 by using mass spectrometry and Langmuir probe. The production of acetylene in both cases shows that the interaction of hydrogen with the deposit $a-C:H$ with the walls forms species which can be dissociated in plasma and form acetylene. Indeed, in methane plasma in high residence time, erosion by the hydrogen atoms of the deposit in the course of growth on the walls of the engine produces volatile species C_xH_y . The incoming species C_2 can be dissociated to form acetylene in sufficient quantity. Acetylene is at the origin of the negative ions C_2H^- which are subject to the influence of the magnetic field of the ECR plasma source. This enables them to increase their probability of recombination in volume (nucleation, aggregation, coalescence.) leading to the carbonaceous powder formation.